
3205

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

159910-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-TROISIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT 1961.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU 3 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 29 juin, de M. **Georges Guillain**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances, par M. **Robert Debré**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Shin-Ichi Matsushita**, Professeur de mathématiques à la Faculté des sciences de l'Université d'Osaka, Japon. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la publication prochaine par l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (U.N.E.S.C.O.), d'une étude préparée sous la direction de M. **Pierre Auger** sur les *Tendances actuelles de la recherche scientifique.*

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Toulouse.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée des « **Journées d'études de la corrosion en atmosphère marine des matériaux métalliques** », qui auront lieu à Biarritz, Basses-Pyrénées, les 6 et 7 octobre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Waclaw Sierpinski** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Co wiemy a czego nie wiemy o liczbach pierwszych* et trois tirages à part : 1° *O pewnym zagadnieniu Fermata;* 2° *Sur les nombres trian-*

gulaires carrés; 3° *Sur les nombres impairs admettant une seule décomposition en une somme de deux carrés de nombres naturels premiers entre eux.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Léon Binet** :

Nutrition animale, par Raymond Jacquot, André-M. Leroy, Henri Simonnet, Frédéric Courvoisier, Maurice Weber, Henri Le Bars. Volume II. *Données générales sur la nutrition et l'alimentation* (suite). Tome II. *Métabolismes et transits*, par Raymond Jacquot, Henri Le Bars, André-M. Leroy et Henri Simonnet.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Charles de Cizancourt. *Les textiles scientifiques artificiels et synthétiques*, Ouvrage comprenant un hommage de M. Jacques Duclaux à M. Hermann Staudinger, Correspondant de l'Académie des sciences et une Préface de M. Georges Champetier.

2° Commissariat à l'énergie atomique. *Quelques aspects du processus de fission nucléaire*, par Francis Netter (Thèse, Paris).

3° United Kingdom atomic energy authority. *The nuclear energy industry of the United Kingdom.*

4° *Radiation chemistry of gases*, by Samuel C. Lind, with collaboration of Clarence J. Hochanadel and John A. Ghormley.

ÉLECTIONS, PRÉSENTATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Marcel Prettre** est élu correspondant pour la section de chimie en remplacement de M. *Cecil Henry Desch*, décédé.

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire de Machines (Machines thermiques et hydrauliques à l'exception des moteurs à combustion interne) du Conservatoire national des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Marcel Sédille* obtient 38 suffrages; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

En ligne unique......... M. **Marcel Sédille**

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire de chimie générale dans ses rapports avec l'industrie du Conservatoire national des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Henri Wahl* obtient 38 suffrages; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

En ligne unique......... M. **Henri Wahl.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'onde de crue subite à l'aval d'un barrage.* Note de MM. **Léopold Escande**, **Jean Nougaro**, **Louis Castex** et **Henri Barthet.**

Premiers résultats expérimentaux obtenus sur un modèle réduit représentant, à l'échelle de 1/300e, la vallée de la Truyère à l'aval du barrage de Sarrans. Célérité de l'onde, sa forme et son amplitude en fonction de différents paramètres : niveau dans la retenue amont, débit initial en aval du barrage, rugosité du lit de la rivière.

Dans le cadre des recherches que nous avons entreprises dans ce domaine, nous nous sommes attachés à étudier expérimentalement l'influence de deux paramètres particulièrement importants : la retenue à l'amont du barrage et la rugosité du lit en aval.

Nous avons reproduit à l'échelle unique $\lambda = 1/300$ la vallée de la Truyère, à l'aval du barrage de Sarrans, sur une longueur de 12 km. Celle-ci est schématisée par deux tôles en duralumin articulées sur les flancs de la vallée. Ce dispositif permet un effacement quasi instantané de l'obstacle.

Les mesures de tirant d'eau et de vitesses sont réalisées à l'aide du procédé classique de jauges à fil résistant ([1]). Ces jauges, au nombre de 12, sont judicieusement réparties le long du modèle.

L'étude de l'influence de la rugosité doit être effectuée sans modifier la section de la vallée et la structure du modèle. Pour répondre à cette condition, nous avons disposé sur ce fond et les parois du modèle, divers revêtements de grillage en métal : cinq séries d'essais ont été faites dans ces conditions.

Pour comparer les diverses expériences entre elles, il est nécessaire de déterminer un coefficient caractérisant l'état du modèle. En général, ce coefficient de rugosité est calculé par les formules classiques de Strickler ou Manning lorsqu'on est en présence d'une vallée rectiligne uniforme, à section droite constante dans laquelle l'eau s'écoule d'un mouvement uniforme.

Ces conditions ne sont pas remplies pour l'ensemble du modèle, mais peuvent être vérifiées sensiblement dans trois portions de celui-ci. Il est donc possible, pour un débit donné, de déduire des mesures effectuées en régime permanent, la valeur du coefficient de Strickler déduit de la formule

$$k_r = \frac{V}{R^{\frac{2}{3}} I^{\frac{1}{2}}},$$

V étant la vitesse moyenne dans la section considérée;
R étant le rayon hydraulique;
I étant la pente

pour chacune des trois portions dans lesquelles le régime est alors semi-uniforme.

Par convention, nous caractérisons la rugosité du modèle par un coefficient d'écoulement égal à la moyenne des coefficients de Strickler ainsi calculés et dont les valeurs mesurées sont d'ailleurs peu différentes.

Ces valeurs moyennes du coefficient d'écoulement k_r retenu pour chaque série d'essais sont ainsi les suivantes :

	k_r.
Série I	58,40
» II	40,00
» III	38,80
» IV	36,60
» V	32,60

Chaque expérience conduit à l'enregistrement des tirants d'eau au droit de chaque jauge : On déduit de ces enregistrements :

— la loi du tirant d'eau h en fonction du temps t;

— le profil de la surface libre à un instant t;

— la célérité de l'onde.

Les essais ont été faits dans les conditions suivantes :

— retenue pleine (hauteur d'eau H = 105 m), débit initial nul;

— retenue aux 2/3 plein, débit initial nul;

— retenue au 1/3 plein, débit initial nul;

— retenue pleine, débit initial de 780 m^3/s;

— retenue pleine, débit initial de 2 100 m^3/s.

Les principales conclusions de cette première étude peuvent se résumer comme suit :

1° le front d'onde se propage dans la vallée avec une vitesse peu variable et de l'ordre de 25 à 30 m/s;

2° la hauteur de retenue à l'amont a une influence déterminante sur la hauteur de l'onde;

3° pour une retenue à l'amont d'environ 105 m, on peut atteindre localement des hauteurs d'eau de l'ordre de 75 m dans la vallée sur fond sec;

4° la vitesse du front d'onde, en présence d'un débit initial important semble suivre la loi classique de célérité des intumescences;

5° l'influence de la rugosité est relativement peu importante, tant sur la valeur du tirant d'eau que sur la célérité du front d'onde.

(1) J. NOUGARO et J. LAGASSE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 56; J. NOUGARO, J. DAT et G. GIRALT, *Ibid.*, 245, 1957, p. 30.

MAGNÉTISME. — *Superposition de l'antiferromagnétisme et du superparamagnétisme dans un grain très fin.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

Calcul du moment magnétique moyen d'un grain très fin antiferromagnétique placé dans un champ magnétique et doué d'un moment magnétique permanent, dans le cas où les variations de l'énergie de couplage de la direction d'antiferromagnétisme avec le réseau cristallin sont négligeables vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique.

Nous avons montré dans une Note antérieure qu'en dehors des propriétés antiferromagnétiques normales un grain très fin d'une substance antiferromagnétique était caractérisé, au-dessous de la température Θ_N de transition, par un certain moment magnétique permanent M parallèle à la direction Δ d'antiferromagnétisme. Le moment M dépend de la température T et de la structure superficielle du grain. En outre, les grains considérés sont suffisamment petits pour que Δ puisse changer d'orientation sous l'influence de l'agitation thermique.

Nous nous proposons de déterminer l'aimantation moyenne prise par le grain considéré lorsqu'il est placé dans un champ magnétique H. Les propriétés antiferromagnétiques sont définies par les deux susceptibilités $S_{\parallel}$ et $S_{\perp}$, correspondant à des champs magnétiques respectivement parallèle et perpendiculaire à Δ : ces susceptibilités sont rapportées au grain donné tout entier. Pour simplifier nous traitons le problème posé dans le cas où les variations avec l'orientation de l'énergie de couplage de la direction Δ avec le réseau cristallin sont négligeables devant kT.

L'énergie W du grain dépend de l'angle α de la direction avec le champ H et s'écrit

$$W = -\frac{1}{2} SH^2 \sin^2\alpha - \frac{1}{2} S_{\parallel} H^2 - MH \cos\alpha, \tag{1}$$

où nous avons posé $S = S_{\perp} - S_{\parallel}$: S est une quantité qui décroît généralement d'une manière régulière à mesure que la température croît du zéro absolu jusqu'à la température Θ_N de Néel; pour cette dernière $S = 0$.

Les deux premiers termes du second membre de la relation (1) correspondent à l'aimantation antiferromagnétique induite, le dernier terme au moment permanent M. Quant à la composante m du moment magnétique total suivant la direction de H, elle s'écrit

$$m = SH \sin^2\alpha + S_{\parallel} H + M \cos\alpha. \tag{2}$$

Dans l'expression de W et de m figurent ainsi des termes en $S_{\parallel}$ indépendants de l'orientation de Δ. Compte tenu de cette remarque et en admettant que M est grand à côté du magnéton de Bohr, l'aimantation moyenne $\overline{m}$ du grain soumis à l'agitation thermique s'obtient en appli-

quant la statistique classique de Boltzmann et s'écrit

$$(3)\qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{\int_0^\pi (M\cos\alpha + SH\sin^2\alpha)\exp(a\cos\alpha + b\sin^2\alpha)\sin\alpha\,d\alpha}{\int_0^\pi \exp(a\cos\alpha + b\sin^2\alpha)\sin\alpha\,d\alpha},$$

expression dans laquelle nous avons introduit les notations suivantes :

$$(4)\qquad a = \frac{MH}{kT}; \qquad b = \frac{1}{2}\frac{SH^2}{kT}.$$

Pour calculer les intégrales qui figurent dans le second membre de (3), nous posons $x = \cos\alpha$ et

$$(5)\qquad S_n = \int_{-1}^{+1} x^n \exp(ax - bx^2)\,dx.$$

Nous obtenons alors facilement la relation

$$aS_0 - 2bS_1 = 2\,e^{-b}\,\mathrm{sh}\,a,$$

d'où l'on déduit S_1, aussi égal à dS_0/da. Par une dérivation de S_1 sous le signe somme par rapport à a, on déduit

$$S_2 = \left(\frac{1}{2b} + \frac{a^2}{4b^2}\right)S_0 - \left(\frac{\mathrm{ch}\,a}{b} + \frac{a\,\mathrm{sh}\,a}{2b^2}\right)e^{-b}.$$

Finalement on obtient

$$(6)\qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{M}{a}\left(2b - 1 + \frac{2\,e^{-b}\,\mathrm{ch}\,a}{S_0}\right).$$

Quant à S_0, on peut l'exprimer simplement au moyen de la fonction d'erreur $\Phi(x)$:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}\,dx,$$

dont il existe des tables. On trouve selon les cas :

$$(7)\qquad S_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}\,e^{\frac{a^2}{4b}}\left[\Phi\left(\sqrt{b} + \frac{a}{2\sqrt{b}}\right) + \Phi\left(\sqrt{b} - \frac{a}{2\sqrt{b}}\right)\right], \qquad a < 2b;$$

$$(8)\qquad S_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}\,e^{\frac{a^2}{4b}}\left[\Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} + \sqrt{b}\right) - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} - \sqrt{b}\right)\right], \qquad a > 2b.$$

Le problème posé est ainsi résolu, mais une discussion sommaire de l'équation (6) présente quelque intérêt.

Cas où $S_{\parallel}$ *et* S *sont nuls.* — L'équation (6) se réduit à la formule classique de Langevin :

$$\overline{m} = M\left(\coth a - \frac{1}{a}\right).$$

Cas où le moment permanent M *est nul.* — La relation (6) se réduit à

$$(9)\qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + SH\left(1 - \frac{1}{2b} + \frac{1}{\sqrt{\pi b}}\frac{e^{-b}}{\Phi(\sqrt{b})}\right),$$

dont les deux expressions asymptotiques relatives aux valeurs de b très petites ou très grandes vis-à-vis de l'unité s'écrivent respectivement :

$$(10) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{2}{3}SH\left(1 + \frac{2b}{15} - \frac{4b^2}{315} + \ldots\right); \qquad b \ll 1;$$

$$(11) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + SH\left(1 - \frac{1}{2b} + \frac{e^{-b}}{\sqrt{\pi b}} + \ldots\right); \qquad b \gg 1.$$

La formule (10) relative aux champs faibles, correspond à une répartition au hasard des orientations de Δ, tandis que pour les champs élevés [formule (11)], Δ s'oriente dans une direction perpendiculaire à H.

Il importe de remarquer que la formule (10), calculée dans l'hypothèse selon laquelle la direction Δ n'est pas couplée au réseau cristallin, est également valable dans l'hypothèse d'un couplage d'intensité quelconque, à condition de considérer $\overline{m}$ comme une valeur moyenne relative à toutes les orientations possibles du grain considéré.

Cas où a et b sont simultanément petits devant l'unité. — En se limitant aux termes du troisième ordre, on obtient

$$(12) \quad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{2}{3}SH\left(1 + \frac{2b}{15} - \frac{4b^2}{315} + \ldots\right) + \frac{M^2H}{3kT}\left(1 - \frac{a^2}{15} + \ldots - \frac{8b}{15} + \frac{8b^2}{105} + \ldots\right).$$

L'examen de cette formule montre que tout se passe comme s'il y avait simplement superposition des effets de l'antiferromagnétisme de volume et d'un paramagnétisme de Langevin, avec un terme correctif du second ordre égal à

$$-\frac{8}{45}Mab\left(1 - \frac{b}{7} + \ldots\right).$$

On peut faire la même remarque que dans le paragraphe précédent : la validité de la formule (12), établie en négligeant le couplage de Δ avec le réseau cristallin, s'étend aux cas d'un couplage d'intensité quelconque, à condition de regarder $\overline{m}$ comme une valeur moyenne relative à toutes les orientations possibles du grain considéré.

Cas où b est grand devant l'unité. — Il convient de distinguer deux cas selon les valeurs relatives de a et de $2b$.

Si a est plus grand que $2b$, on obtient

$$(13) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + M - \frac{kT}{H} + \ldots;$$

c'est simplement la loi d'approche de la formule du paramagnétisme de Langevin : la partie anisotrope de l'antiferromagnétisme de volume est inhibée.

Si a est plus petit que $2b$, on obtient au contraire :

$$(14) \qquad \overline{m} = SH - \frac{kT}{H} + \ldots.$$

L'influence du moment permanent a disparu, du moins quant à sa partie principale.

Remarque finale. — L'évolution de $\overline{m}$ en fonction de la température sera généralement très compliquée puisque les quantités M, S, a et b dépendent énormément de la température, selon des lois qui, au surplus, sont très différentes les unes des autres.

(*) Séance du 19 juin 1961.
(1) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4075.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MACROMOLÉCULES. — *Étude par microscopie électronique de la coalescence et du vieillissement d'émulsions aqueuses de chlorure de polyvinylidène.* Note (*) de M. **Claude Sella**, Mme **Monique Miloche** et M. **Jean-Jacques Trillat.**

L'importance prise au cours de ces dernières années par les émulsions aqueuses de certains polymères vinyliques est due essentiellement à leurs propriétés filmogènes. Ces émulsions qui contiennent en général de 35 à 60 % de polymère solide se présentent sous forme d'une dispersion dans l'eau de particules sphériques de polymère, le diamètre de ces sphères étant compris entre 100 et 10 000 Å. En effectuant le séchage de ces émulsions à une température convenable, permettant à la fois l'élimination de l'eau et la fusion des sphères de polymère, on obtient un film de vernis synthétique continu, homogène et imperméable. Dans de nombreux cas, par exemple dans celui de l'acétate de polyvinyle, cette coalescence se produit spontanément par séchage à température ambiante, ce qui rend difficile l'étude détaillée du mécanisme de formation du film. Pour analyser avec plus de rigueur les différents facteurs qui interviennent au cours de ce phénomène de coalescence nous avons cherché un polymère dont la transformation se produit à une température élevée. Le chlorure de polyvinylidène nous a semblé très favorable avec un domaine de coalescence situé entre 50 et 190°.

Méthode d'observation. — Nous avons choisi comme méthode d'investigation la microscopie électronique, seule méthode permettant de voir directement les particules des émulsions. Cette possibilité a d'ailleurs valu au microscope électronique d'être utilisé depuis longtemps et dans de nombreux laboratoires pour étudier quantitativement les dimensions et la distribution des tailles de ces particules en fonction de tous les paramètres physicochimiques qui interviennent au cours des réactions de polymérisation (catalyseurs, agents émulsionnants, tampons de P. H., régulateurs de tension superficielle, colloïdes protecteurs, etc.). De telles études se font toujours à partir d'émulsions très fortement diluées, ce qui permet d'obtenir facilement des préparations où les particules convenablement dispersées sur un film support sont observables individuellement au microscope électronique. En partant d'émulsions un peu moins diluées il est possible par séchage sur un support convenable (carbone, parlodion, etc.) d'obtenir un film continu formé d'une seule couche de sphères en contact et pouvant s'observer directement par transmission au microscope électronique. L'étude de la coalescence de tels films est possible mais très délicate et peu précise. Nous avons préféré pour cette étude nous adresser à des films beaucoup plus épais préparés à partir d'émulsions concentrées et examinés au microscope électronique par une méthode de réplique de surface. De tels films correspondent d'ailleurs beaucoup plus aux conditions

habituelles d'utilisation de ces émulsions. Ils sont préparés en déposant sur un support convenable quelques gouttes d'une émulsion concentrée contenant environ 40 % de polymère solide. Le liquide est étalé de façon à donner après séchage un film de quelques microns d'épaisseur. Le support doit être choisi de façon à ce que le film soit très adhérent et ne soit pas entraîné ou arraché au cours des opérations qui permettront d'obtenir une réplique de la surface du film. Après avoir essayé différents matériaux (verre, métaux, matières plastiques, etc.) nous avons adopté comme support le rilsan (polyamide 11). Les films de chlorure de polyvinylidène préparés sur rilsan ont en effet une adhérence remarquable.

La surface de ces films est examinée au microscope électronique par la méthode de double empreinte. La technique de réplique directe est en effet inapplicable en raison de la très faible solubilité du chlorure de polyvinylidène dans les solvants organiques. Il est donc nécessaire de réaliser une première empreinte de la surface au moyen d'un polymère convenable. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un film d'acétylcellulose (Bioden R. F. A.) préalablement gonflé dans l'acétone et appliqué sur la surface à étudier. Après séchage cette empreinte se détache facilement de l'échantillon. Elle est alors recouverte d'un film de carbone par évaporation sous vide, et ombrée simultanément au platine. Il suffit alors de dissoudre l'acétylcellulose dans l'acétone et de recueillir le film de carbone ombré au platine qui constitue une réplique fidèle de la surface du film de chlorure de polyvinylidène.

Après avoir mis au point cette méthode d'observation illustrée par les photographies 1, 2 et 3, nous avons cherché à l'appliquer à l'étude systématique des facteurs susceptibles d'intervenir au cours du phénomène de coalescence.

Influence des conditions de séchage des films. — Une série d'essais préliminaires nous a rapidement montré que pour obtenir des résultats reproductibles et significatifs il fallait définir rigoureusement le processus de séchage des films. Ces essais ont montré en particulier que la coalescence était un phénomène cinétique résultant d'un équilibre entre deux facteurs prépondérants, d'une part l'effet de la température dont l'action sur les attractions intermoléculaires et sur le degré d'organisation des chaînes permet une véritable fusion du polymère à l'intérieur des particules de l'émulsion et confère en outre à ces sphères une grande aptitude à la déformation, d'autre part l'effet de l'eau qui en permettant l'action des forces de capillarité, contribue au rapprochement, à la déformation puis à la soudure des particules, conduisant ainsi à un film continu et homogène. En fait, il faut trouver un équilibre entre ces deux facteurs qui sont d'ailleurs liés puisque la vitesse d'évaporation de l'eau dépend de la température de séchage. C'est ainsi par exemple qu'un départ trop rapide de l'eau par séchage à une température trop élevée, empêche une bonne coalescence en diminuant le temps pendant lequel les forces de capillarité agissent.

Inversement, un séchage très lent à basse température permettant une action prolongée des forces de capillarité n'est pas suffisant pour provoquer la coalescence, car les macromolécules sont encore fortement organisées à l'intérieur de sphères rigides et peu déformables.

Le rôle de ces forces de capillarité liées à la présence d'eau est pourtant essentiel. C'est ainsi qu'un film séché préalablement à 20° et porté ensuite à des températures élevées (140 à 160°) n'entre que très partiellement en coalescence alors que pour un film identique séché en présence d'eau à ces mêmes températures la coalescence est totale.

Cet ensemble d'observations nous a conduits à adopter pour la suite de cette étude un mode de séchage donnant des résultats reproductibles et comparatifs. Ce séchage est réalisé en plaçant l'échantillon aussitôt après application et étalement de l'émulsion aqueuse, dans une étuve réglée par un thermomètre à contact à une température donnée, comprise entre 20 et 200°.

La durée du séchage est d'environ 15 mn pour les films séchés à plus de 80°. Cette durée est prolongée jusqu'à séchage complet pour les films préparés à des températures inférieures à 80°. Pour chaque émulsion étudiée on prépare une série de films séchés à des températures différentes variant de 10 en 10° entre 20 et 200°. L'examen au microscope électronique de la surface de ces séries de préparations permet de déterminer pour chaque température de séchage un degré de coalescence du film. La planche I donne une idée de la méthode utilisée pour la détermination de ce degré de coalescence. La photographie supérieure (n° 1) représente la surface d'un film préparé à partir d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. Après polymérisation, cette émulsion dont la concentration en polymère solide est d'environ 40 % a été stockée pendant 10 jours à température ambiante. Ses particules sont homogènes et ont un diamètre moyen de 800 Å avec une dispersion des tailles inférieure à 10 %. Cet aspect de la surface où aucune trace de coalescence n'est visible se retrouve sur tous les films séchés à des températures inférieures à 100°. Les sphères en contact sont identiques à celle qu'on peut observer dans l'émulsion aqueuse. Si le séchage est effectué à une température supérieure à 100° une coalescence partielle apparaît (photographie 2). La coalescence devient totale pour un film séché à 140° (photographie 3), et l'on ne retrouve plus aucune trace des sphères de latex qui ont subi une fusion complète pour donner un film de vernis continu et homogène. On définit ainsi pour cette émulsion datant de 10 jours un domaine de coalescence compris entre 100 et 140°. Si l'on examine l'aspect d'une série de films préparés suivant la même méthode avec le même polymère mais stocké seulement pendant 5 jours après sa synthèse, ce domaine de coalescence est beaucoup plus large. La coalescence partielle des films commence en effet entre 30 et 40° et devient totale vers 125°.

Évolution des températures de coalescence en fonction du vieillissement des émulsions. — Les observations décrites dans le paragraphe précédent nous ont amenés à entreprendre une étude plus systématique de cet effet de vieillissement. Dans ce but nous avons préparé, après chaque jour de stockage de l'émulsion et ceci pendant 20 jours successifs, une série de films séchés à des températures variant de 10 en 10° entre 20 et 150°.

Tous ces films ont été examinés en microscopie électronique et les résultats peuvent se rassembler sous forme d'une courbe (*fig.* 4) en portant en abscisse l'âge de l'émulsion (stockée à température ambiante) et en ordonnée la température de séchage des films. La courbe supérieure montre l'évolution de la température de coalescence totale en fonction du vieillissement de l'émulsion. Cette courbe se détermine avec une bonne précision. L'incertitude sur les températures ne dépasse pas + ou — 5°. La courbe de coalescence nulle (courbe inférieure) est un peu moins précise en ce qui concerne les premiers jours, mais après 8 à 10 jours de stockage la transition se détermine avec une précision de l'ordre de + ou — 5°. Nous avons complété ces résultats par une courbe intermédiaire caractéristique d'un degré de coalescence partielle d'environ 50 %.

Cette courbe est un peu moins précise que les précédentes car s'il est facile de déterminer avec précision une coalescence totale (film homogène sans aucune trace de sphères) ou une coalescence nulle (film où toutes les sphères sont intactes), il est plus difficile de chiffrer quantitativement les états intermédiaires. Cet ensemble de courbes donne une idée précise de l'évolution des conditions de coalescence au cours du vieillissement de l'émulsion. Cette évolution se caractérise d'une part par une augmentation progressive de la température de coalescence totale qui passe de 100° immédiatement après fabrication de l'émulsion, à 150° après un mois de stockage, et d'autre part par un domaine de coalescence partiel très étalé au cours des premiers jours et de plus en plus étroit après quelques semaines de vieillissement de l'émulsion.

Influence de la taille des particules sur les conditions de coalescence. — Pour préciser le rôle des forces de capillarité, nous avons étudié par la même méthode l'influence de la taille moyenne des particules sur les conditions de coalescence. On pouvait supposer en effet que les forces de capillarité étant d'autant plus intenses que les particules sont plus petites, les températures de coalescence devaient être d'autant plus basses que la taille des particules était plus faible. Cette hypothèse s'est d'ailleurs vérifiée en comparant les courbes de coalescence totale (*fig.* 5) établies pour trois émulsions de même formule chimique mais de tailles moyennes différentes (400 Å pour l'émulsion A, 800 Å pour l'émulsion B et 1000 Å pour l'émulsion C). L'examen de ces courbes montre par exemple qu'après un stockage de 3 jours l'émulsion A (400 Å) a une température de coalescence totale voisine de 100°. Cette température passe à 115° pour l'émulsion B (800 Å) et à 125° pour l'émulsion C (1000 Å).

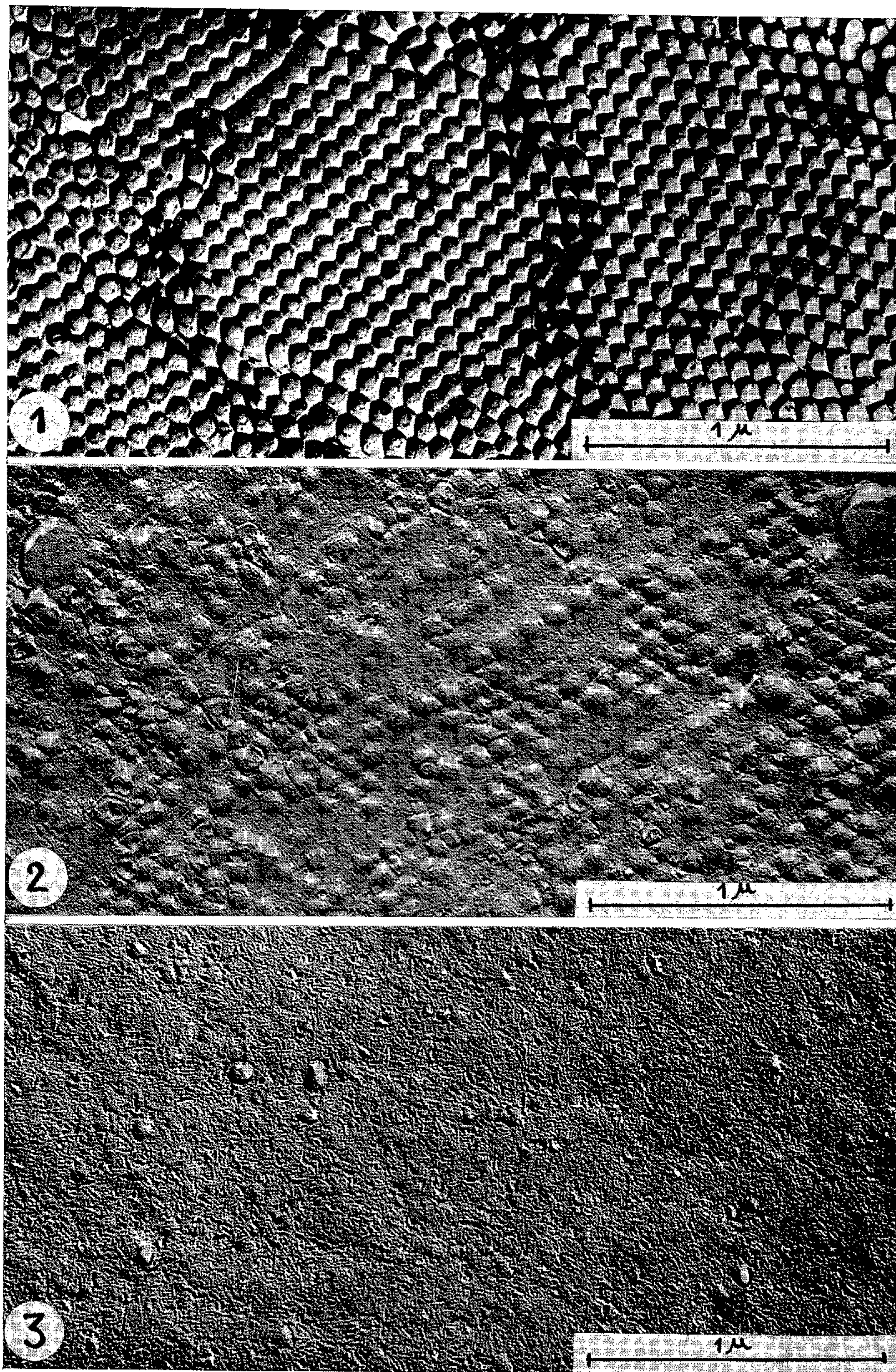


Fig. 1. — Surface d'un film préparé à partir d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. L'émulsion date de 10 jours. Ses particules sont homogènes et ont un diamètre moyen de 800 Å. Cet aspect de la surface où aucune trace de coalescence n'est visible se retrouve sur tous les films séchés à des températures inférieures à 100°.

Fig. 2. — Coalescence partielle observée sur un film préparé à partir de la même émulsion que le précédent mais séché pendant 15 mn à 120°.

Fig. 3. — Coalescence totale d'un film identique aux précédents mais séché pendant 15 mn à 140°.

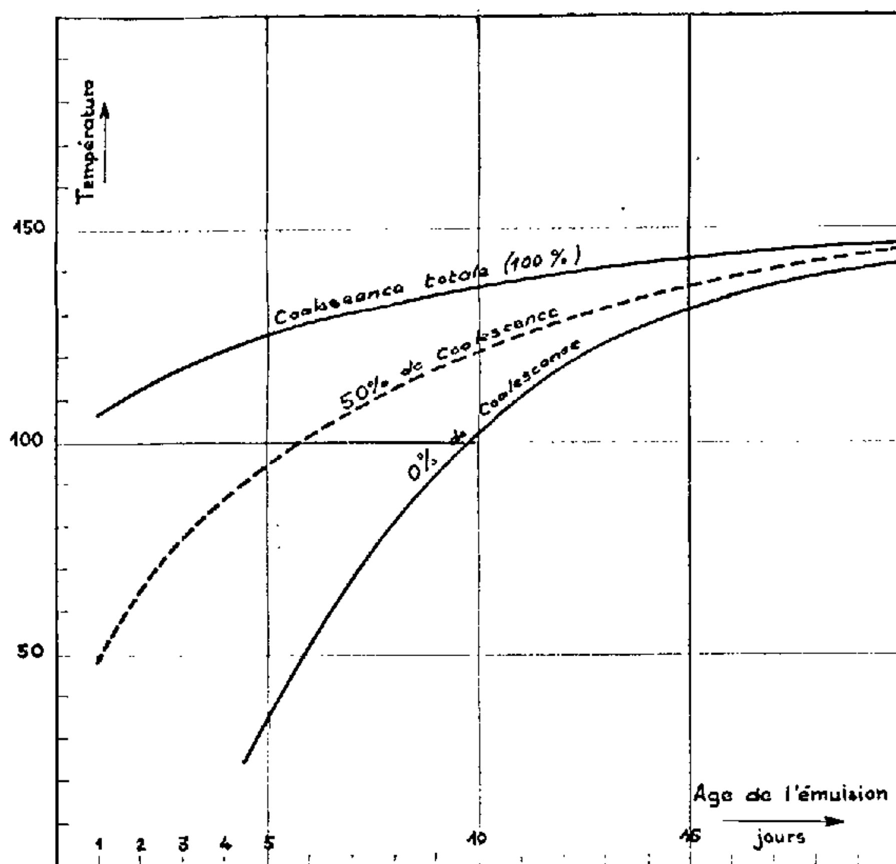


Fig. 4.

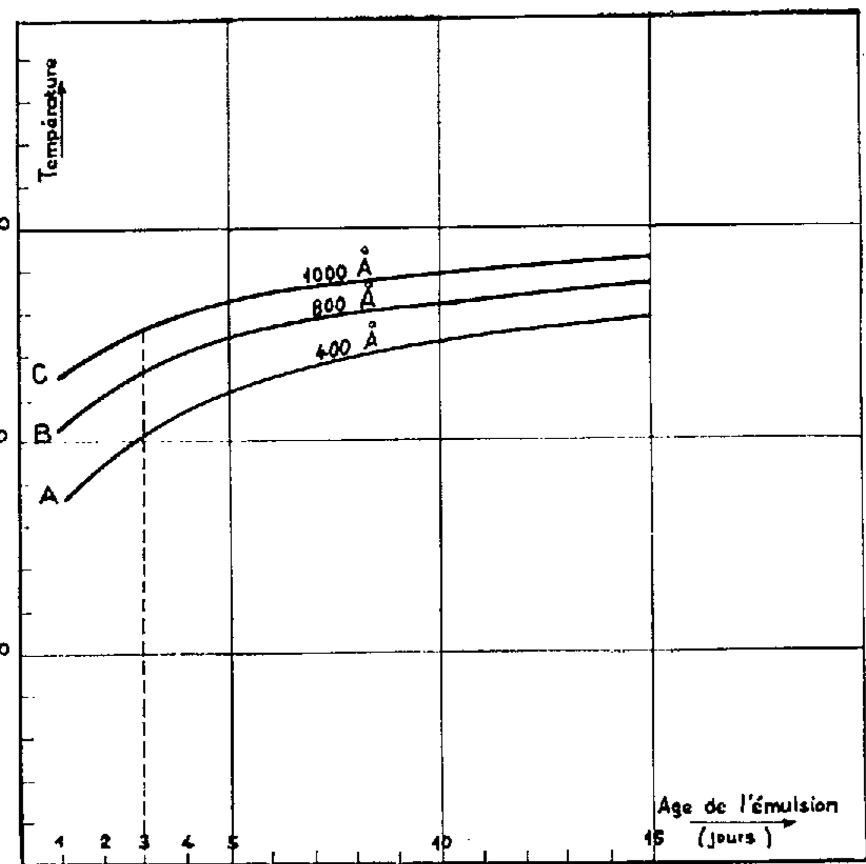


Fig. 5.

Fig. 4. — Évolution des températures et degrés de coalescence en fonction du temps de stockage à température ambiante dans le cas d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique.

Fig. 5. — Évolution de la température de coalescence totale en fonction du temps pour trois émulsions de même formule chimique mais de tailles moyennes différentes

(A = 400 Å, B = 800 Å et C = 1000 Å).

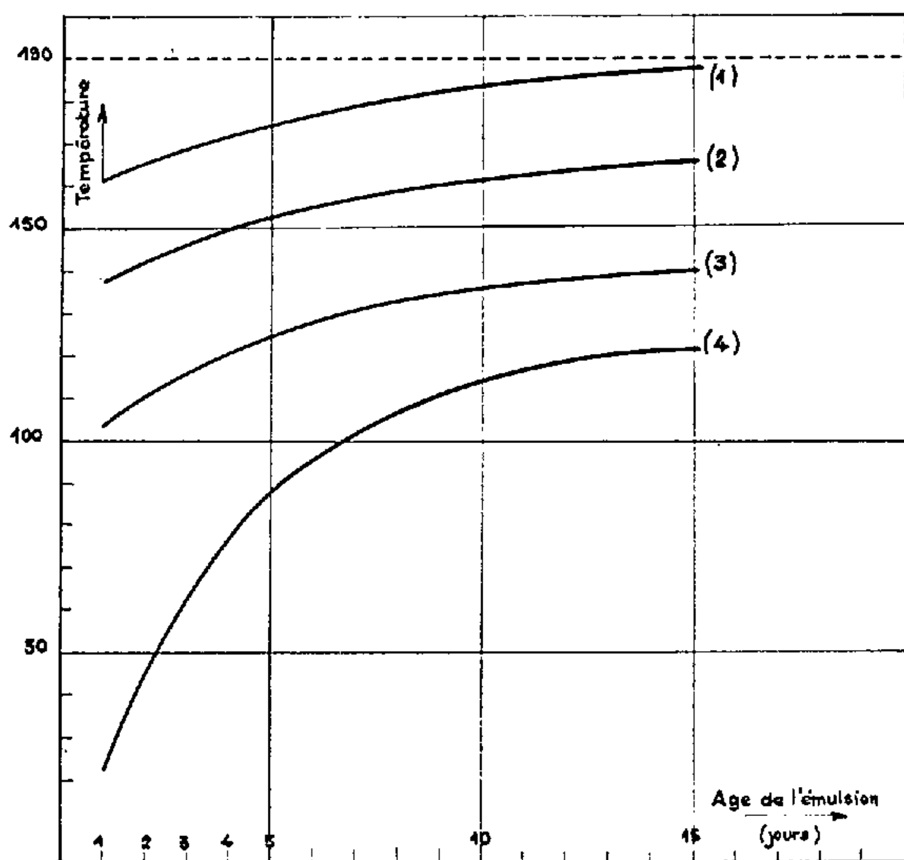


Fig. 6.

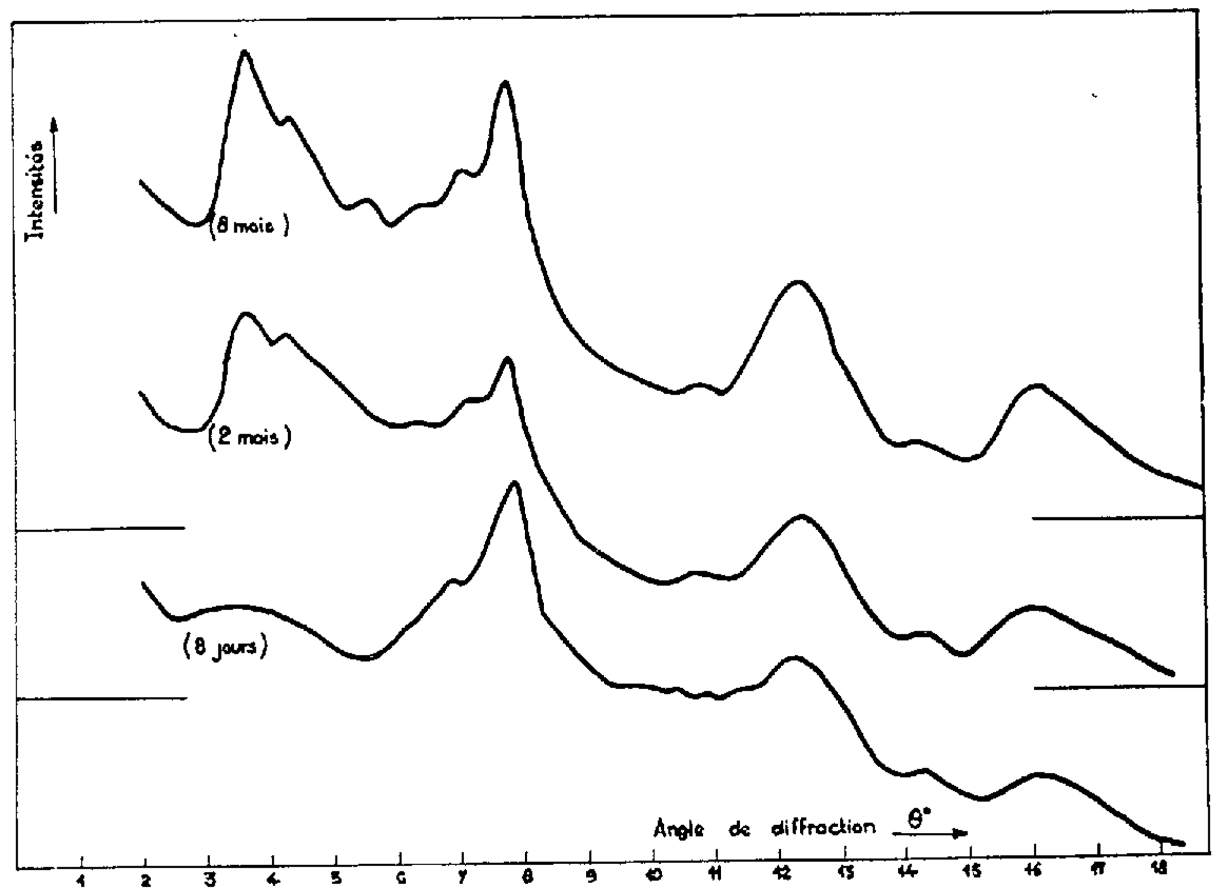


Fig. 7.

Fig. 6. — Évolution de la température de coalescence totale en fonction du vieillissement de l'émulsion pour quatre copolymères de formules chimiques différentes.

Courbe 1 : Chlorure de polyvinylidène pur.
» 2 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de méthacrylate de méthyle.
» 3 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique.
» 4 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % d'acrylate de méthyle.

Les quatre émulsions sont formées de particules homogènes de même diamètre moyen (800 Å).

Fig. 7. — Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir d'une même émulsion stockée à température ambiante pendant 8 jours (courbe inférieure), 2 et 8 mois (courbe supérieure).
(Rayonnement K_α du cuivre.)

Ces émulsions étaient remarquablement homogènes et la dispersion des dimensions moyennes des particules ne dépassait pas 10 %. L'effet de l'étalement de la distribution des tailles a d'ailleurs été également étudié et se traduit par un étalement du domaine de coalescence, avec des limites beaucoup plus floues que dans le cas d'une émulsion homogène.

Influence de la composition chimique des émulsions. — Nous avons vu qu'un des facteurs prépondérants dans le phénomène de coalescence était l'aptitude à la déformation des sphères de polymère. Nous avons vu comment la rigidité de ces sphères, liée aux attractions intermoléculaires et au degré d'organisation des chaînes à l'intérieur des particules pouvait être modifiée par action de la température. Un autre moyen de modifier ces attractions intermoléculaires et de rendre les particules plus déformables, est d'utiliser les effets plastifiants obtenus en ajoutant au chlorure de vinylidène une faible quantité d'un co-monomère convenable au moment de la polymérisation.

La méthode d'étude de la coalescence décrite plus haut nous a permis de comparer les courbes d'évolution des températures de coalescence totale en fonction du vieillissement des émulsions pour quatre polymères de formules chimiques différentes. La courbe (1) (*fig.* 6) est relative au chlorure de polyvinylidène pur. Les températures de coalescence totale sont assez élevées. De 160° après un jour de stockage, on atteint rapidement après quelques semaines 190°, température de fusion du chlorure de polyvinylidène solide semi-cristallin. La courbe (2) est obtenue avec un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de méthacrylate de méthyle. La courbe (3) est relative à un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. La courbe (4) enfin est obtenue avec un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % d'acrylate de méthyle. L'examen de ces courbes permet d'analyser et de comparer les effets plastifiants obtenus avec les différents co-monomères.

Organisation structurale des macromolécules à l'intérieur des particules des émulsions. — Les sphères de polymère observées dans les émulsions ont une forme extérieure et des dimensions parfaitement stables dans le temps. Aucun changement n'a pu être décelé au microscope électronique même après un vieillissement de plusieurs mois. Les variations importantes des conditions de coalescence en fonction du vieillissement des émulsions ne peuvent donc se comprendre que si l'on suppose d'importantes modifications au cours du temps de l'état structural du polymère (attractions intermoléculaires, degré d'organisation des chaînes en réseau cristallin à l'intérieur des particules, etc.) Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué des diagrammes de rayons X en rayonnement monochromatique par transmission et par réflexion sur des poudres obtenues par séchage à 20°, à l'air, d'émulsions stockées pendant des temps allant de quelques jours à 8 mois. Il s'agissait d'émulsions concentrées (40 % de polymère solide) et stockées à température ambiante. Les échantillons sont préparés

en faisant sécher à l'air à 20° quelques centimètres cubes d'émulsion. Le produit sec est broyé au mortier d'agate et donne une poudre facile à étudier aux rayons X. Ces poudres examinées au microscope électronique ont l'aspect de la photographie 1. Aucun phénomène de coalescence n'a eu lieu. Seule l'eau de l'émulsion a été éliminée. La figure 7 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir d'une émulsion stockée respectivement pendant 8 jours, 2 et 8 mois. Les poudres obtenues à partir d'une émulsion fraîche sont déjà assez fortement organisées et les raies de diffraction enregistrées indiquent une organisation latérale des chaînes assez prononcée. Au cours du vieillissement et après quelques semaines ou quelques mois de stockage, l'organisation cristalline se perfectionne et un réseau à trois dimensions se forme progressivement, d'où l'apparition de nouvelles interférences et en particulier d'une raie de plus en plus intense entre 3 et 4°, correspondant à une distance réticulaire d'environ 14 Å.

L'analyse quantitative de la distribution des intensités diffractées permet en outre d'évaluer un degré de cristallinité du polymère en fonction de son vieillissement et de son histoire thermique. La comparaison des diagrammes obtenus à partir d'émulsions plastifiées par copolymérisation confirme ces résultats en montrant que la température de coalescence est d'autant plus élevée que les particules ont une organisation plus perfectionnée.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les canyons sous-marins de Banyuls et leur remplissage sédimentaire.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart, Maurice Gennesseaux et Éloi Klimek.**

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé les résultats des carottages que nous avons pu faire dans les canyons du golfe du Lion. Si la grande vallée sous-marine de Nice est remplie de sable fluvial granoclassé, apporté par des courants de turbidité, toutes les vallées analogues, à partir de Toulon, n'ont qu'un remplissage de vase, en général assez homogène; du sable ne s'est déposé que dans leur partie la plus profonde, ou quelquefois dans leur tête. Ce n'est qu'à partir du prolongement sous-marin de l'Aude, fleuve déjà pyrénéen, qu'on rencontre des graviers et des sables d'origine nettement fluviatile.

Nous avons ensuite abordé l'étude du système de canyons au large de Port-Vendres : le Rech Lacaze-Duthiers et ses affluents (*fig.* 1).

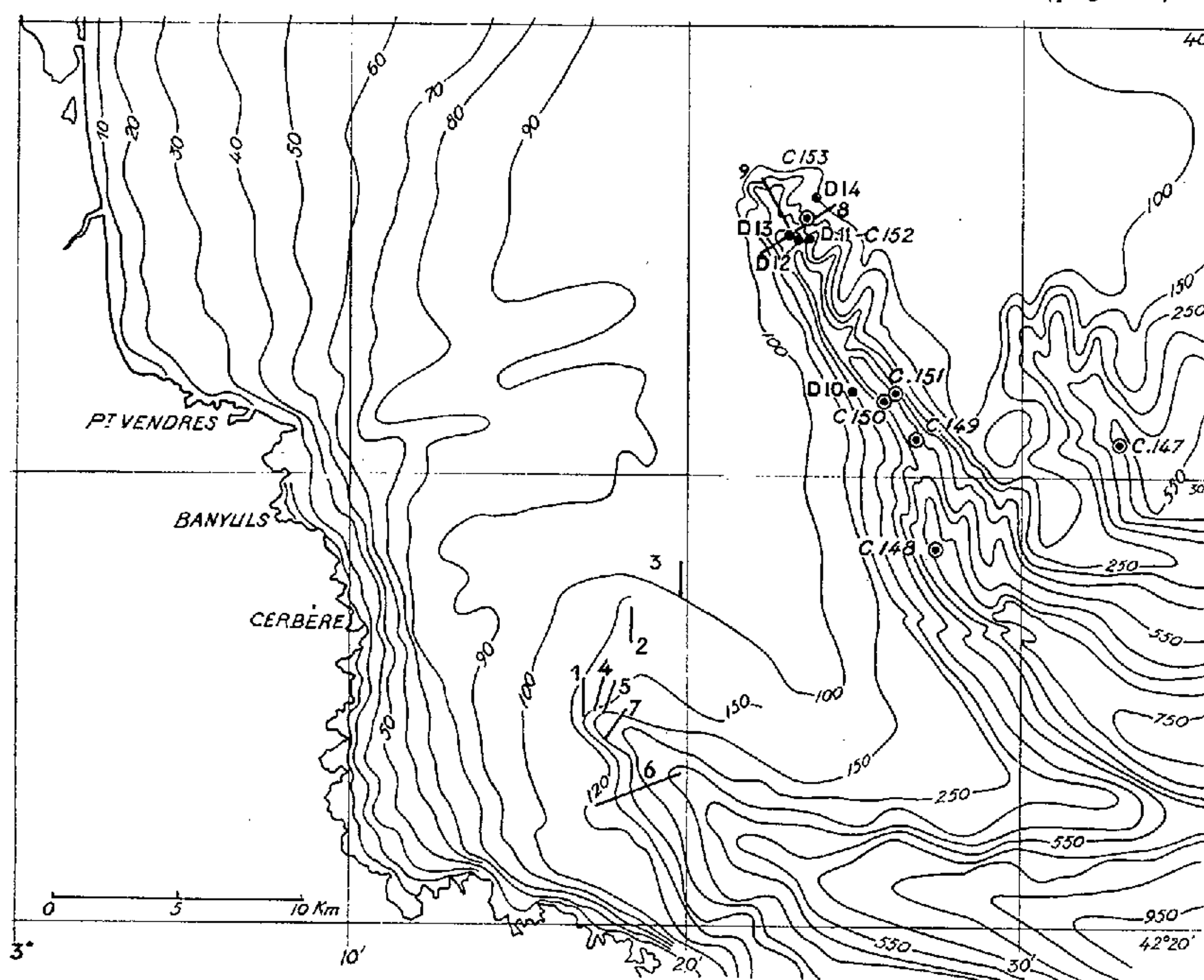


Fig. 1.

Le Rech Lacaze-Duthiers a été levé dès 1893 par Georges Pruvot. Il débute par un cirque entaillé dans le Plateau continental à — 153 m et se dirige en ligne droite vers le Sud-Est. La gorge est d'abord très étroite, moins de 5 km; elle n'est découpée sur la rive gauche que par d'étroites niches et ne reçoit qu'à 750 m son premier affluent : le Rech Pruvot. Elle se poursuit en s'évasant jusque vers 1 400 m où elle reçoit le Rech du Cap, presque Ouest-Est. En 1947 ([2]), nous avons levé les deux premières gorges et exécuté un certain nombre de dragages qui nous ont montré que les

parois étaient rocheuses, sculptées en marches d'escalier et formées de grès, reposant sur des calcaires vindoboniens. Ces prospections (*fig.* 2) ont été complétées et vérifiées cette année par une plongée à 300 m avec

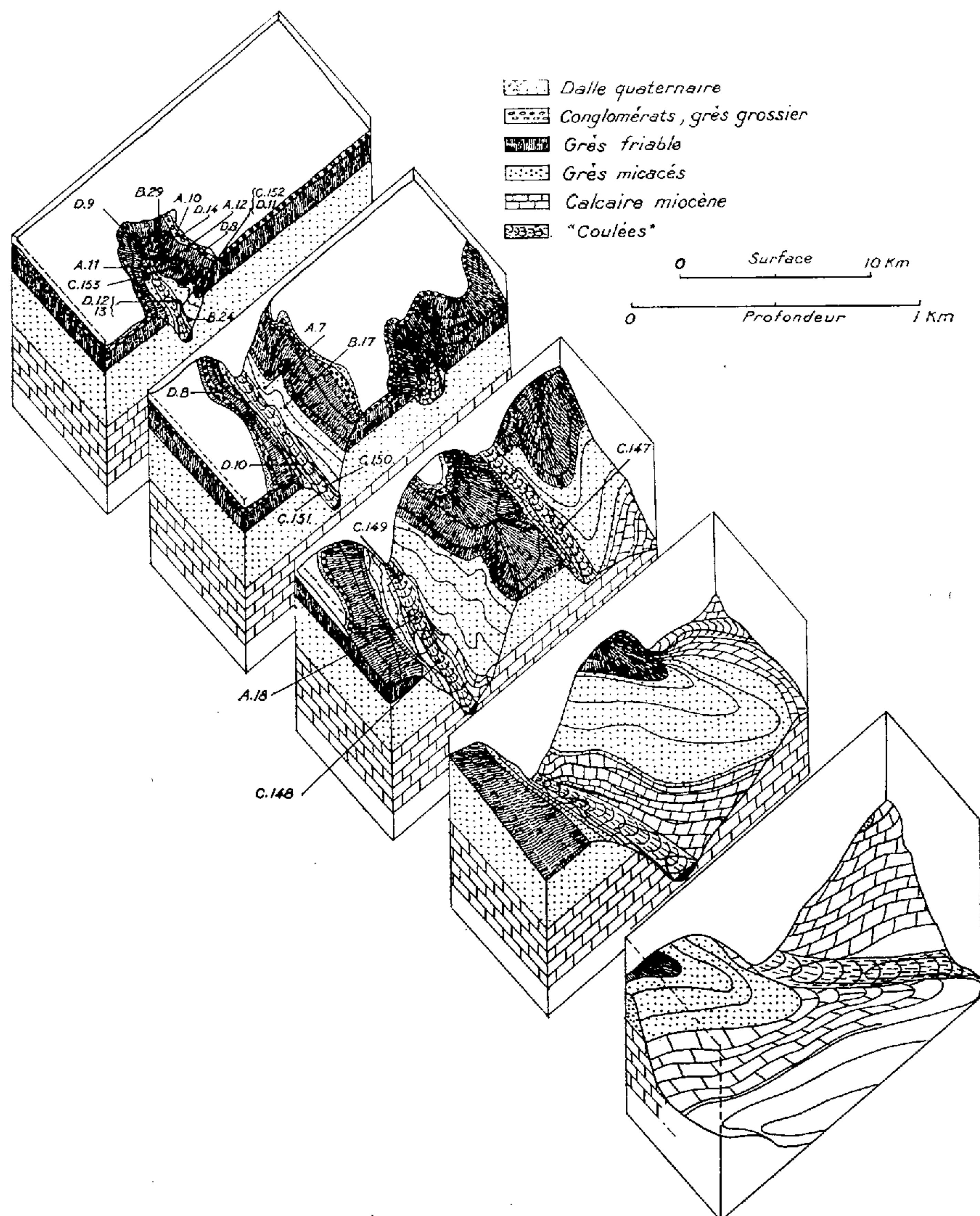


Fig. 2.

la soucoupe du Commandant Cousteau (*fig.* 3), le fond de la vallée est plat et recouvert de vase avec de grandes coquilles de *Cyprina islandica* et de *Venus casina* posées à plat sur la surface. Ce fond a été carotté à 780 m de profondeur (carotte C 148 de 412 cm).

La carotte est faite de vase assez liquide mélangée à des galets et des coquilles de la faune froide (3). Sur toute sa longueur aucune stratification n'est visible : la vase semble entourer les fragments grossiers. On distingue néanmoins à la base 15 cm de vase grise compacte surmontée de 238 cm d'un véritable béton à structure contournée. Vient ensuite 44 cm de vase grise assez compacte, surmontée à nouveau d'un béton de 85 cm. En surface : 30 cm de vase assez liquide dans laquelle nous avons trouvé une grande coquille de *Neptunea sinistrorsa* (4).

Une carotte C 147 de 484 cm a été obtenue dans le Rech Pruvot à 540 m de profondeur.

Elle débute, à la base, par 290 cm de vase fine mélangée par endroits avec des galets ou de gros débris de coquilles anciennes (en particulier à 398 cm de la surface, on trouve un fragment de *Cyprina islandica*) et à 231 cm de la surface, 45 cm de vase très liquide contenant de nombreux galets bien roulés de quartz de filon, du sable et de nombreuses coquilles de Lamellibranches et *Turritella communis*. Ce niveau est recouvert par 63 cm de vase assez compacte avec une veine de sable, presque verticale de 20 cm de longueur,

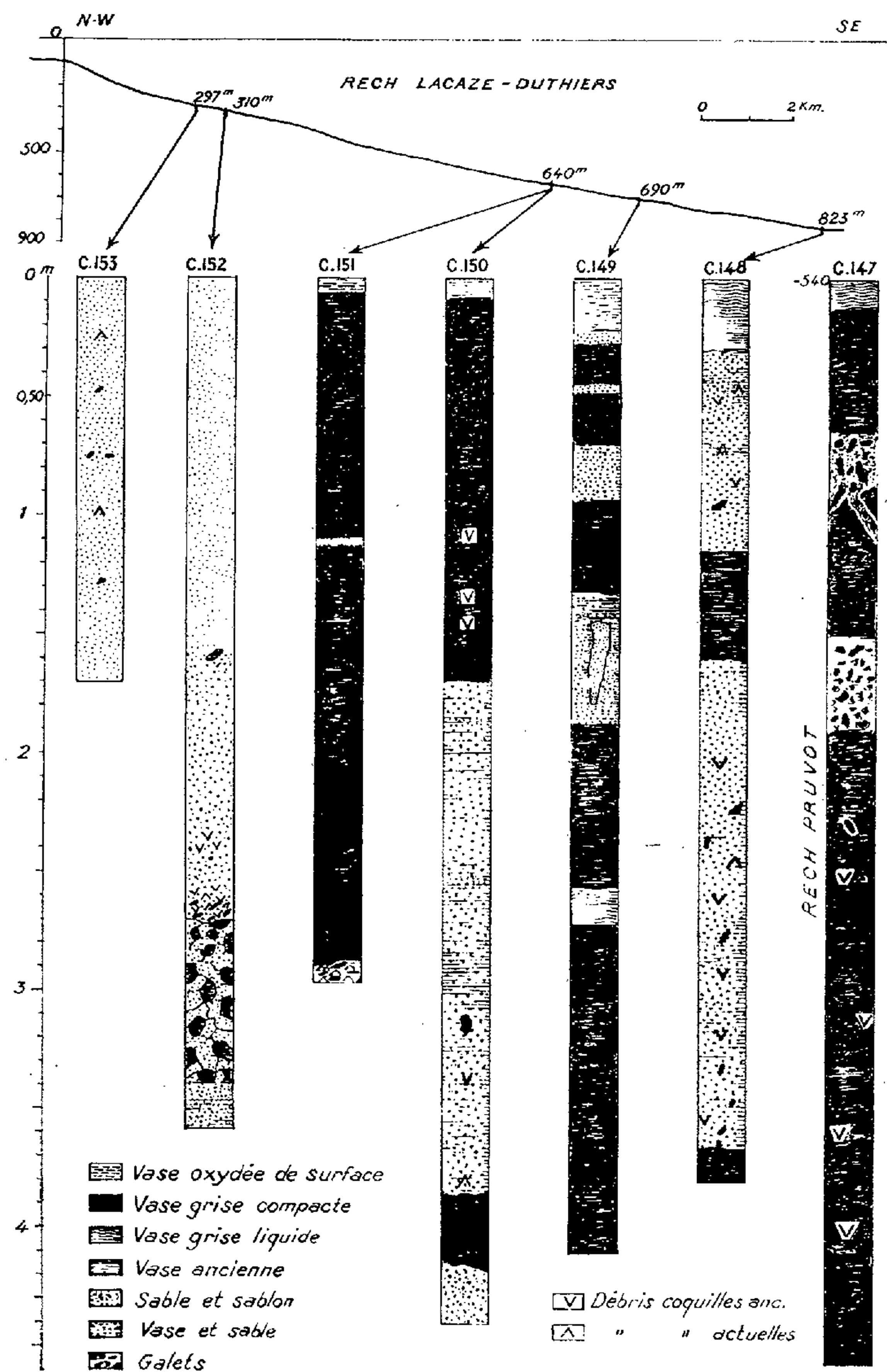


Fig. 3.

il est recouvert par une nouvelle zone d'un béton de vase avec de nombreux galets et débris de coquilles diverses dont une grande Turritelle. Le tout se termine par 38 cm de vase assez compacte grise et 12 cm de vase jaunâtre et liquide en surface.

Les carottes suivantes ont été prélevées dans le Rech Lacaze-Duthiers :

La carotte C 149 de 425 cm de long, à 690 m débute à la base par 163 cm de vase grise compacte (23 à 26 % de teneur en eau) suivie de 15 cm de vase plus liquide (27 à 29 % t. e.) et de 70 cm de vase à nouveau compacte (23 à 27 % t. e.). Au-dessus de cette séquence,

vient 55 cm de vase avec de nombreuses veines verticales de sable fin (26 à 28 % t. e.). Elle est surmontée de 35 cm de vase compacte (24 à 26 % t. e.) avec au sommet 4 cm de vase très fine tout à fait noire. Vient ensuite une zone de 23 cm de sable vaseux et une de 22 cm de vase compacte (25 % t. e.) avec au sommet un lit de 3,5 cm de sable fin, lité et de nouveau 17 cm de vase grise compacte, puis 6 cm de sable fin vaseux. La carotte se termine en surface par 22 cm de vase très peu oxydée.

La carotte C 151 de 297 cm a été prélevée à 640 m de profondeur tout au contact de la paroi, presque verticale.

Elle est uniquement faite de vase fine homogène, sauf à la base où le forage s'est arrêté sur un mélange très compact de vase grise, de galets et de débris de coquilles. En surface, la vase est oxydée sur 5 cm. Cette carotte semble avoir prélevé presque uniquement de la vase collée sur la paroi.

La carotte suivante C 150 de 445 cm à 630 m de profondeur, est prélevée tout au voisinage de C 151 mais plus exactement dans le thalweg.

Sa base est formée de 30 cm de sable grossier gris noir, d'aspect fluviatile, suivi de 30 cm de vase grise compacte avec au sommet une coquille entière de *Chlamys*. Ensuite, 215 cm de vase sableuse avec de nombreuses lentilles et passées sableuses et de nombreux débris de coquilles anciennes, recouvertes par 170 cm de vase plus fine sans stratification, mais avec quelques gros débris de coquilles du Plateau continental; elle n'est oxydée que sur quelques centimètres.

Elle est donc totalement différente de sa voisine C 151 qui n'a été prélevée qu'à quelques mètres de distance. Il est possible d'admettre que cette coulée a érodé un premier remplissage du canyon.

La carotte C 152 de 358 cm à 310 m de profondeur, débute à la base par 25 cm de vase sableuse unie, sans stratification visible. Au-dessus, on trouve 60 cm de vase contournant des sortes de galets de sable. L'ensemble évoque les figures qui ont été données par Fairbridge, de glissements (*slumping*) dans la vase. Au-dessus on trouve à nouveau une sorte de béton vaseux dont les agrégats passant des granules au sable grossier deviennent de plus en plus fins vers la surface. Ce matériau englobe de gros débris de coquilles et des petits galets à 113 cm environ. La carotte se termine par 160 cm de sable moyen devenant de plus en plus fin.

La carotte C 153 de 170 cm à la profondeur de 297 m est uniquement composée de sable fin gris beige, presque exclusivement quartzeux, mais avec de petits galets et de gros débris de coquilles. Elle a été faite dans le talus (45° environ) par où se termine la gorge.

Ce talus a été aussi attaqué à la drague : le dragage D 10 sur la paroi latérale rive droite entre 384 et 292 m, nous a donné de la vase jaune, grise à l'intérieur, avec un gravier de quartz poli, très analogue à celui qu'on peut recueillir juste avant la rupture de pente du Plateau continental et du sable grossier à grains arrondis et polis; une grande quantité de coquilles correspondant à celles qui vivent sur le Plateau, ainsi que des fragments de roches : grès tendres glauconieux avec Polypiers isolés et moules de Lamellibranches (Plaisancien probable).

Le dragage D 11 fait sur la paroi, au voisinage de la Roche Fountaindreau sur la rive gauche, nous a donné essentiellement des fragments de roche : blocs de grès micacés à grains fins de quartz, fortement corrodés; galets à patine noire (ferromanganique), surtout de grès avec débris d'huîtres, galets de grès calcaires; sable quartzeux avec coquilles du Plateau continental et fragments de la base des Coraux.

Le dragage D 13 a été fait sur la paroi verticale du rech, sur la rive gauche, en un point qui, observé de la soucoupe, montrait une paroi presque verticale. La drague a recueilli des fragments de dalles de grès fins micacés, avec souvent une structure psammitique. Ces grès supportent une sorte de conglomérat qui comporte beaucoup de fragments de Coraux buissonnants qui ont été extraordinairement perforés par les Mollusques et pénétré par des tubes de Serpules. Ont été en outre recueillis, des galets bien roulés et polis : de grès calcaires pliocènes (avec patine de manganèse) perforés par les Cliones, de granite, de quartz de filon et de calcaire rose de type jurassique, des débris de *Crassostrea* fossiles avec gangue gréseuse. Dans la masse du sédiment de très nombreux Brachiopodes et des débris de Coraux jaunes et blancs et quelques Huîtres.

Le dragage D 12 de 300 à 226 m dans le talus d'éboulis qui se forme à la base de la paroi, nous a donné tout d'abord des fragments de la dalle quaternaire qui surmonte partout le canyon : conglomérat quaternaire avec nombreuses coquilles et *Lithothamnium* cimentés par de la calcite limpide, gravier de grès plaisancien et de quartz, débris de Coraux, coquilles appartenant soit au mélange faunique des sables profonds du Plateau continental, soit à la faune froide.

Les dragages D 8 et D 9 de 300 à 150 m nous ont donné uniquement des éléments du sable graveleux du bord du Plateau continental qui ont été entraînés dans le canyon en formant bouchon.

Le dragage D 14 entre 156 et 120 m a donné les mêmes éléments auxquels il faut ajouter des fragments de la faune froide, surtout *Modiolus modiolus.*

Sept dragages ont été en outre consacrés au Rech du Cap. Ils nous ont montré le même remplissage que celui du Rech Lacaze-Duthiers : en tête, galets de très grande dimension et coquilles, puis remplissage de vase avec coquilles de la faune froide, notamment *Buccinum undatum* et *Mya truncata.*

De cette exploration encore très sommaire (il faudrait un mois de levés, carottages et surtout plongées pour en donner une image plus exacte), on peut tirer la conclusion suivante : les canyons de la région de Banyuls sont entièrement en roche dure; ils ne peuvent avoir été creusés par des courants de turbidité et leur morphologie est entièrement continentale.

Le béton vaseux du canyon atteint au moins — 823 m. Pourtant il contient partout des éléments de la faune littorale froide qui est contemporaine de la déglaciation post-würmienne. Mais, le contraste entre les sondages 151 et 150, très rapprochés, semble montrer qu'un premier dépôt de vase s'était fait auparavant dans la gorge et qu'il a été ensuite cisaillé et chassé par une sorte de piston de béton vaseux solide (plastique).

Cette masse est restée pâteuse au cours de la progression, il ne s'y est fait que peu de mélange : des zones très riches en eau sont restées enfermées à l'intérieur d'une masse beaucoup plus pauvre. Il subsiste une structure verticale.

Le talus terminal par où débute le canyon est fait uniquement de matériaux provenant du bord du Plateau continental (sable coquillé et galets fluviatiles) entraînés. Le mouvement s'accompagne d'éboulements du bord de la dalle quaternaire qui constitue partout le substratum des sédiments du Plateau continental.

Le mode de remplissage des canyons des Pyrénées orientales n'est donc pas fondamentalement différent de celui des vallées sous-marines de l'ensemble du golfe du Lion. Par contre, il diffère des écoulements turbides qui se sont faits dans la vallée de Nice. La différence réside essentiellement dans le fait que la vase reste solide pendant son mouvement. Il nous reste à chercher quel est le mécanisme qui peut l'expliquer.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) J. Bourcart, M. Gennesseaux et E. Klimek, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3693.

(2) J. Bourcart, *Vie et Milieu*, 6, n° 4, 1955 (avril 1956).

(3) P. Mars, Mathely et Paris, *Vie et Milieu*, 9, n° 3, 1958.

(4) Mollusque de la faune froide déjà trouvé par G. Pruvot.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. L'œuvre synthétique de l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges.**

En nous faisant assister aux toutes premières étapes du développement, autrement dit aux premiers pas de l'ontogénie, et, par voie de conséquence, de la phylogenèse, l'embryogénie nous met en mesure d'établir, parmi les groupes actuels, des rapprochements qui nous éclairent sur leurs véritables parentés. Il y a là un travail de synthèse dont on peut donner des exemples très démonstratifs.

Faisant abstraction du grand nombre de causes, des facteurs extrinsèques surtout, qui interviennent dans la multiplication et l'enchevêtrement des espèces actuelles, l'embryogénie peut mettre en lumière des rapprochements qui ressortissent à la phylogénie et qui l'éclairent. En cela elle simplifie, elle fait œuvre de synthèse, des ramifications extrêmes de l'arbre généalogique, elle conduit aux branches maîtresses, même au tronc principal commun que préfigure la forme proembryonnaire à symétrie axiale.

On peut donner quelques exemples de cette marche vers l'unité, de cette œuvre de synthèse.

A. Chez les Monocotylédones, elle fait table rase des ordres (ou alliances) fondés sur des données superficielles que comporte cette classe, et leur substitue deux grandes lignées ou deux courants dirigés dans le sens de la perfection. L'un comprend des types embryonomiques qui se rangent dans la première période du système et se groupent autour de l'archétype du *Muscari comosum* L.; l'autre réunit des types qui entrent dans la deuxième période et dépendent de l'archétype du *Sagittaria sagittæfolia* L. R. Wettstein, en 1935, est arrivé à cette même séparation en considération d'une adaptation écologique, liée d'une part à la présence d'une eau abondante, d'autre part à l'influence d'une sécheresse temporaire. Il distingue ainsi deux grands groupements chez les Monocotylédones, les Hélobiées et les Liliiflores, qu'il fait dériver des Polycarpiques, lesquelles offrent même différence d'habitat, aquatique ou terrestre.

Se rattachent à l'archétype du *Muscari*, la grande généralité des Liliales ou Liliiflores, ordre dans lequel, suivant l'expression de Ph. Van. Tieghem, « le type floral des Monocotylédones acquiert son développement le plus complet et le plus régulier ». Ce sont, en outre des Liliacées (*Scilla autumnalis* L. *Endymion nutans* Dumort., les Pontédériacées avec le *Pontederia cordata* L., des Amaryllidacées avec l'*Hippeastrum vittatum* Herb., le *Pancratium maritimum* L., auxquelles il faut joindre les Graminées avec le *Poa annua* L. — Viennent ensuite des Proarchétypes appartenant aux Commélinacées (*Commelina communis* L., *Rhœo discolor* Hance) aux Xyridacées (*Xyris indica* L.), aux Eriocaulonacées (*Eriocaulon septangulare* With.), aux Dioscoréacées (*Dioscorea oppositifolia* L.

Quoique répondant au mégarchétype IV (et non I), les types, qui ont été observés chez les Joncacées (*Luzula, Juncus*), les Typhacées (*Sparganium*), les Cypéracées (*Cyperus*), prennent place néanmoins, de même que celui du *Muscari*, dans le premier groupe embryogénique.

Se rattachent à l'archétype du *Sagittaria*, en dehors des Alismacées (*Alisma Plantago* L.), les Butomacées (*Butomus umbellatus* L.), les Potamogétonacées (*Potamogeton natans* L.), les Joncaginacées (*Triglochin maritimum* L.), les Ruppiacées (*Ruppia rostellata* Koch).

B. Chez les Dicotylédones, l'œuvre de synthèse s'observe dans beaucoup de cas, des rapprochements peuvent être établis autour de certains archétypes qui, au cours de la phylogenèse, ont acquis une prépondérance remarquable. Quatre grands exemples peuvent en être donnés, qui se différencient les uns des autres par des caractères de priorité tirés de la tétrade ou des mégarchétypes.

1° En premier lieu celui de l'archétype du *Senecio vulgaris* qui offre des indices incontestables d'antériorité : tétrade en A_1 ou A_2; pas de cellule épiphysaire, pas de cellule hypophysaire, pas d'octants véritables, mégarchétype II accusant une condensation peu avancée des potentialités constructives dans la région du pôle germinatif.

Les lois embryogéniques de l'archétype se retrouvent chez trois grandes familles, Urticacées (*Urtica, Parietaria*), Malvacées (*Malva, Lavatera*), Composées, (sauf les cas fort rares où il se différencie une hypophyse véritable aux dépens, de *n* chez le *Cnicus benedictus* L. , de *o* chez le *Carduus nutans* L.). Ces trois familles représentent, respectivement, les trois sous-classes des Apétales, Dialypétales et Gamopétales, ce qui prouverait que celles-ci perdent une grande part de leur signification et que les caractères de leur périanthes passeraient à un degré assez bas de subordination dans une classification fondamentalement phylogénétique.

Des Proarchétypes, avec tétrade en A_1 comme le *Tilia platyphyllos* Scop., ou le *Lycopsis arvensis* L., avec tétrade en A_1 et A_2, comme le *Lamium purpureum*, les *Galeopsis*, le *Valerianella olitoria* Poll., et des sous-archétypes comme l'*Oxalis corniculata* L. ou l'*Houttuynia cordata* Thunb. viennent se ranger à côté de l'archétype du *Senecio*.

Il y a lieu, en outre, de rapprocher du même archétype toutes les espèces qui, dans la deuxième période du système, lui correspondent, obéissent aux mêmes lois, applicables toutefois non à l'œuf mais à sa fille, la cellule apicale du proembryon bicellulaire. C'est le cas des Campanulacées (*Campanula patula* L., *Trachelium cæruleum* L., *Wahlenbergia pendula* Schrad., etc. et des Lobéliacées (*Lobelia syphilitica* L., *trialata Buch* L., *pyramidalis Wall.*, *Laurentia Michelii* A. D. C., *Isotoma longiflora* Presl.).

Enfin il convient de ne pas perdre de vue que les lois du développement du proembryon sont exactement les mêmes chez le *Senecio vulgaris* et chez le *Muscari comosums* L., ce qui établit entre les Monocotylédones et

les Dicotylédones des liens très profonds de parenté, une communauté d'origine remontant au groupe hypothétique ancestral des Proangiospermes.

2° Un deuxième exemple est celui de l'archétype du *Myosurus minimus*, ou de son sous-archétype le *Capsella Bursa-pastoris*, qu'on peut définir l'un et l'autre par la tétrade en A_2, la séparation de huit octants en deux étages de quatre, la différenciation d'une cellule hypophysaire (caractère nouveau) et son mégarchétype IV traduisant la part importante prise par la cellule apicale à la construction du corps.

Un très grand nombre de familles et d'espèces se rattachent à cet archétype. Elles semblent appartenir à une puissante lignée dérivant d'une souche maîtresse qui a produit de multiples ramifications dans toutes les Dicotylédones.

On peut citer les Euphorbiacées, les Callitrichacées de la sous classe des Apétales; les Renonculacées, Crucifères, Capparidacées, Tovariacées, Résédacées, parmi les Dialypétales-Thalamiflores; les Myrtacées, Lythracées Œnothéracées, Haloragacées, Mélastomacées de l'alliance des Myrtales; les Bégoniacées, Datiscacées, de l'alliance des Passiflorales, parmi les Dialypétales-Caliciflores. Enfin, parmi les Gamopétales il faut encore mentionner : les Cléthracées de l'alliance des Éricales, les Scrofulariacées, Orobanchacées, Gesnéracées de l'alliance des Personales, les Labiées, Verbénacées, Plantagacées, de l'alliance des Lamiales, les Campanulacées et les Cucurbitacées de l'alliance des Campanales.

Il est nécessaire de faire remarquer que toutes les espèces dans ces familles ne sont pas sans irrégularités ni sans rapports avec d'autres archétypes. Il y a des divergences quelquefois très profondes. Chez les Euphorbiacées, par exemple, le *Mercurialis perennis* L. avec sa tétrade en A_1 entre dans la catégorie des Proarchétypes et se rapporte, d'autre part, à l'archétype du *Senecio vulgaris;* chez les Labiées, les *Lamium* et *Galeopsis* se rattachent également à l'archétype *Senecio;* chez les Cucurbitacées, les *Bryonia* et *Sicyos*, offrant des tétrades en A_1 et en A_2, se rangent dans les Proarchétypes par les premières, à côté du *Myosurus* par les secondes.

En dernier lieu, dans la deuxième période, procèdent de l'archétype du *Myosurus*, les Hypéricacées de l'alliance des Guttiférales, les Saxifragacées et les Crassulacées de l'alliance des Rosales. Chez les Hypéricacées, l'*Hypericum perforatum* L. se comporte comme un type irrégulier avec tétrade seconde en A_2 et en C_2. Chez les Élastinacées, avec l'*Elatine Alsinastrum* L., l'élément *m* de la tétrade *seconde* en A_2, produit directement l'hypophyse, tandis que, chez l'*Androsæmum officinale* All., cette partie du corps tire origine de *d*, fille supérieure de *m*.

3° L'archétype du *Geum urbanum* est un troisième exemple. Il est essentiellement caractérisé : 1° par la tétrade en B_2; 2° par la disposition des quadrants en tétraèdre; 3° par la différenciation d'une épiphyse au sommet aux dépens d'un de ces quadrants; 4° par la différenciation, à la

base, d'une hypophyse aux dépens du blastomère *n* ou de l'un de ses descendants; 5° par son mégarchétype II, indice d'une concentration encore imparfaite des potentialités constructives dans la direction du pôle germinatif.

Les plus proches parents de l'archétype se rencontrent dans les Dialypétales, soit Disciflores-Diplostémones (Géraniacées Balsaminacées, Polygalacées), soit Disciflores-Isostémones (Rhamnacées, Ampélidacées, Cnéoracées), soit Caliciflores (Rosacées, Légumineuses) et dans les Gamopétales de l'alliance des Polémoniales (Polémoniacées, Hydrophyllacées, Boragacées)

Chez l'*Erodium cicutarium* L'Hérit. (Géraniacée), les lois du développement sont conformes à celles du *Geum*, avec cette différence toutefois que *n* produit un massif hypophysaire tirant origine de 4 cellules circumaxiales rappelant les 4 quadrants hypophysaires du *Myosurus*.

Chez l'*Impatiens Balfourii* Hook., (Balsaminacée) et chez le *Polygala vulgaris* L. (Polygalacée), il se constitue un massif hypophysaire, au niveau de *n'*, aux dépens de 4 cellules circumaxiales, et, en outre, dans beaucoup de cas, une séparation de 4 quadrants dans un plan horizontal, autre caractère rappelant l'archétype du *Myosurus*.

Chez le *Rahmnus Frangula* L. et le *Ceanothus azureus* Desf., un massif hypophysaire est engendré par des processus analogues aux dépens de *n*. La cloison oblique qui s'établit, chez le *Rhamnus*, dans la cellule *ci*, fait entrer cette espèce dans le cadre des Types irréguliers se rattachant à un Proarchétype. Chez l'*Ampelopsis hederacea* DC. (Ampélidacée) et chez le *Cneorum tricoccon* L. (Cnéoracée) s'observent de même des tétrades en B_1 et en B_2 amenant des variations dans la construction des formes.

Parmi les Rosacées, le *Spiræa Ulmaria* pourrait être substitué à l'archétype, son hypophyse tirant origine directement de la cellule *m*, tandis que chez le *Geum* elle est engendrée par *h* petite-fille de *m*. Chez toutes les espèces herbacées, les caractères embryogéniques sont assez homogènes. Par contre, chez les Rosacées ligneuses, interviennent des variations secondaires consistant dans des différenciations hypophysaires plus ou moins tardives ou dans les diverses directions des cloisons dans *ci*, ce qui entraîne la formation de suspenseurs massifs d'assez grandes dimensions.

Chez les Papilionacées, le *Psoralea bituminosa* L. s'apparente au *Geum* par sa tétrade en B_1 et la participation de l'étage *n* à la construction de la partie hypocotylée et de l'hypophyse, comme cela se produit chez le *Rhamnus Frangula* L.

Chez le *Gilia tricolor* Benth. et le *Polemonium pauciflorum* Wats. (Polémoniacées) la tétrade est parfois en C_2, mais le plus souvent en B_2, suivie, comme chez le *Geum*, de quadrants disposés en tétraèdre et de la différenciation d'une épiphyse au sommet. Mais, à la base, il ne se constitue pas d'hypophyse véritable, *n* donnant *iec*, et *o* la portion médiane de la coiffe. En cela, les deux espèces se comportent comme des sous-archétypes.

— Deux Boragacées, le *Cerinthe minor* L. et l'*Onosma nanum* DC., se relient également à l'archétype du *Geum*. La tétrade est en B_2; l'élément *n* du proembryon octocellulaire produit la moitié inférieure de l'hypocotyle et *o*, fille supérieure de *n'*, une hypophyse véritable. Il en est de même chez l'*Ellisia nyctelea* L. (Hydrophyllacée) avec cette variation toutefois que l'hypophyse peut se développer aux dépens d'une descendante de *o*.

Enfin, dans la deuxième période, correspondant à l'archétype du *Geum*, on rencontre deux Zygophyllacées, le *Tribulus terrestris* L. et le *Zygophyllum Fabago* L., chez lesquelles les lois qui s'appliquent à la cellule apicale sont celles qui s'appliquent à l'œuf chez le *Geum*. La tétrade *seconde* est en B_2; l'élément *n* donne un massif hypophysaire qui procède de 4 cellules circumaxiales pouvant se diviser d'abord par cloisons transversales, à la manière des quadrants hypophysaires du *Myosurus*.

4° Un quatrième exemple de regroupements auxquels préside l'embryogénie peut être emprunté à l'archétype de l'*Hyoscyamus niger*, qui se définit : 1° par la tétrade en C_2; 2° par la disposition des quadrants en deux dyades superposées; 3° par ce qu'il ne se différencie ni cellule épiphysaire ni cellule hypophysaire spéciales; 4° par la formule du mégarchétype V, soit $cb = co + s$.

De nombreuses familles, Gamopétales surtout, se rattachent à cet archétype. Toutes les Solanacées d'abord obéissent fondamentalement aux mêmes lois, avec cependant quelques variations.

Par exemple, la tétrade est parfois en A_2 chez le *Datura Stramonium* L.; le plus souvent en A_2, rarement en C_2 et exceptionnellement en B_2 chez le *Capsicum annum* L. D'autre part, chez les *Nicotiana*, les cloisons transversales dans les cellules intérieures de l'hypocotyle séparent d'emblée les *iec*. De nouveaux termes de variation se trouvent encore franchis quand des parois transversales interviennent dans les octants inférieurs (*Solanum villosum*), dans les octants supérieurs également (*Solanum nigrum*), quand elles partagent non seulement les octants, mais encore leurs deux cellules-mères juxtaposées (*Atropa Belladonna*), lorsque enfin les deux blastomères supérieurs *cc* et *cd* de la tétrade se trouvent eux-mêmes divisés transversalement engendrant quatre cellules superposées. Ces dernières, jointes à celles qui proviennent des segmentations de *m* et de *ci*, arrivent à constituer des filaments de 8, 12, 16 unités (*Solanum sisymbrifolium*), formes proembryonnaires d'aspect singulier, toujours liées à la tétrade en C_2, dont la construction est, tout d'abord, très difficile à interpréter.

Le *Phacelia tanacetifolia* Benth. (Hydrophyllacée) vient se ranger à côté de l'*Hyoscyamus*, par le mode de groupement des *iec*. Le *Polemonium cæruleum*. (Polémoniacée) et le *Nolana prostrata* (Nolanacée) s'écartent, par contre, de l'archétype par la tétrade *troisième* en B_1, ce qui les fait entrer dans le cinquième groupe. L'*Asclepias curassavica* L. offre le plus

souvent, avec une tétrade en C_2, une tétrade en B_2 et, par conséquent, d'autres variations dans la construction du corps, comparables à celles qui s'observent chez la Stramoine. Chez les Rubiacées (*Richardsonia pilosa*, *Diodia Dasycephala*), le développement de l'embryon reproduit exactement celui des *Nicotiana*. Chez les Caprifoliacées, le *Symphoricarpos occidentalis*, le *Leycesteria formosa*. et le *Lonicera biflora* constituent des types irréguliers rappelant les variations qui se produisent chez les *Datura* ou les *Solanum*.

Parmi les Dialypétales, le *Loasa lateritia* Gill. se comporte dans son développement conformément à l'archétype de l'*Hyoscyamus*. Cependant, parfois, il offre, dans la séparation des *iec*, la même particularité que les *Nicotiana*, et diverses irrégularités rappelant certains *Solanum*, avec tétrades secondes en B_1 et C_1, irrégularités qui lui assignent une place dans le cinquième et le septième groupes embryogéniques. Les sous-archétypes du *Papaver Rhœas* L. et du *Rœmeria violacea* Medic., se rattachent à l'archétype de l'*Hyoscyamus*. Leurs formes 2-4-6-12 cellulaires sont semblables à celles des *Nicotiana*, mais la cellule terminale *cc* de la tétrade en C_2 produit uniquement l'épicotyle et la séparation des initiales de l'écorce radiculaire *iec*, aux dépens du blastomère subterminal *cd*, procède selon un mode comparable à celui qui s'observe chez l'*Hyoscyamus*.

Enfin, dans la deuxième période, s'apparentent à l'archétype une Plombagacée l'*Armeria plantaginea* Willd., et quatre Gentianacées-Gentianoïdées, *Erythræa Centaurium* L., *Gentiana asclepiadea* L. *Chlora perfoliata* L et *G. punctata* L.; les variations observées au sujet de ces dernières espèces sont surtout relatives aux nombre des assises d'initiales d'écorce de la tige, à l'extension de l'assise calyptrogène, à la forme et à la dimension des suspenseurs.

Le *Polycarpon tetraphyllum* L. et le *Herniaria glabra* L. (Illécébracées) sont dans leurs processus embryogéniques la réplique exacte, à la deuxième période, des processus caractéristiques des sous-archétypes du *Papaver Rhœas* et du *Rœmeria violacea*.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PROTISTOLOGIE. — *Les organites mucifères et la formation du kyste chez* Ophryoglena mucifera (*Infusoire holotriche*). Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé** et Mme **Hélène Mugard**.

Ophryoglena mucifera parcourt un cycle très simple où, jusqu'ici, la conjugaison n'a pas été observée. Pendant sa vie libre, elle s'alimente et s'accroît; cette période correspond au stade végétatif ou trophozoïte.

Le Cilié mange des tissus frais (histiophagie) qu'il prélève sur des animaux blessés (larves d'insectes aquatiques par exemple), ou sur des cadavres, à condition que ceux-ci ne soient pas envahis par des bactéries.

Après ce stade, caractérisé par une augmentation considérable de volume (2 à 3 fois le volume initial), l'animalcule s'enferme dans un kyste muqueux (la paroi du kyste est de nature mucoprotéique). Il devient le *tomonte* et subit alors, sous le kyste, deux divisions successives, donnant ainsi quatre *tomites*.

Puis les tomites sortent du kyste. On les reconnaît à leur forme allongée, à leur cytoplasme limpide montrant une nette striation sous-pelliculaire. Leur nage est particulièrement rapide. Ces individus affamés, s'ils ne trouvent pas les aliments leur convenant, s'enkystent à leur tour (Mugard, 1949) (1).

Ainsi, par les particularités de leur cycle, les Ophryoglènes se montrent très favorables à l'étude de l'enkystement.

Le microscope à lumière s'avère incapable de fournir des renseignements précis sur le mécanisme même de ce processus; aussi avons-nous eu recours au microscope électronique.

Dans les tomites sortant du kyste, les cils s'insèrent dans les sillons longitudinaux relativement profonds, délimités par des crêtes ou des plis comprenant une partie moyenne cytoplasmique, recouverte sur ses deux faces par la cuticule de revêtement, à double contour. Dans son tiers, ou moitié supérieure, la zone cytoplasmique moyenne contient de 7 à 13 fibres longitudinales parallèles au bord libre de la crête.

On observe des corps ovoïdes dont le petit bout s'engage sous un pli longitudinal (Pl. I, *fig.* 1 et 2); ils sont pleins de la substance qui deviendra la matière de la paroi kystique : nous les nommerons *poches mucifères*. Des coupes orientées de diverses façons (transversales, longitudinales, obliques voire tangentielles) nous ont à peu près convaincus que ces vésicules sont en même nombre que les cils en certaines régions et en nombre inférieur dans d'autres (région buccale).

Tout en augmentant de volume, les poches se déplacent (passivement sans doute), de telle sorte que leur gros bout se porte vers le fond du sillon ciliaire. Sur une coupe transversale à peu près perpendiculaire à la paroi (Pl. II, *fig.* 3), on observe qu'entre les vésicules successives s'intercalent de volumineuses et longues mitochondries, elles-mêmes perpendiculaires à

la cuticule. La périphérie du tomite doit en partie son aspect strié à la présence de ces mitochondries.

Que l'animacule soit à jeun ou rassasié, il s'enkyste, semble-t-il, de la même manière. Il faut naturellement que dans les deux cas une condition physiologique soit satisfaite, à savoir que les poches mucifères soient pleines de mucus.

Dans l'Ophryoglène sur le point de s'enkyster, les poches mucifères apparaissent gonflées, distendues par leur contenu, et affectent la forme d'une outre ou d'une amphore (Pl. II, *fig.* 4). Ledit contenu très perméable aux électrons se présente, sur les photographies, comme une zone claire, voire très claire.

Lors de la sécrétion, le pôle externe de la poche mucifère se place sur le flanc du sillon ciliaire, à mi-chemin entre le sommet de la crête et le point d'émergence du cil. Avant la vidange, la ligne interne limitant la cuticule s'efface au contact du sommet de la poche. Puis la ligne externe de la cuticule s'estompe à son tour sur la même région. Le mucus s'échappe par le pore ainsi formé et s'épanche à l'extérieur (Pl. III, *fig.* 5). Des images bien nettes montrent que la poche se vide totalement de son contenu (Pl. IV, *fig.* 7). Le cytoplasme qui l'entoure, bien que sans organites contractiles différenciés, exerce sans doute une pression sur la petite outre et en exprime le mucus. Il se peut que la simple tension interne de l'Infusoire suffise à chasser le contenu des poches mucifères, quand le pore est percé.

La substance sécrétée par chaque poche forme une sorte de nuage qui est situé à une certaine distance du Cilié. Puis les masses muqueuses rejetées par les diverses poches se fusionnent et forment la membrane du kyste, qui présente une curieuse structure. Une couche moyenne contient des fibres (sur six assises en général), parallèles à la surface de l'Infusoire, et porte sur ses faces, tant sur l'externe que sur l'interne, une couche de vésicules ou bulles variées de forme, inégales de taille (Pl. IV, *fig* 6).

Après la formation de la membrane kystique, les poches à mucus apparaissent comme de longs bâtonnets cernés par une ligne sombre; leur contenu osmiophile affecte une teinte foncée. Elles reprennent leur position d'avant la sécrétion : leur pôle externe étant engagé dans la base d'une crête bordant un sillon ciliaire.

EXPLICATION DES PLANCHES.

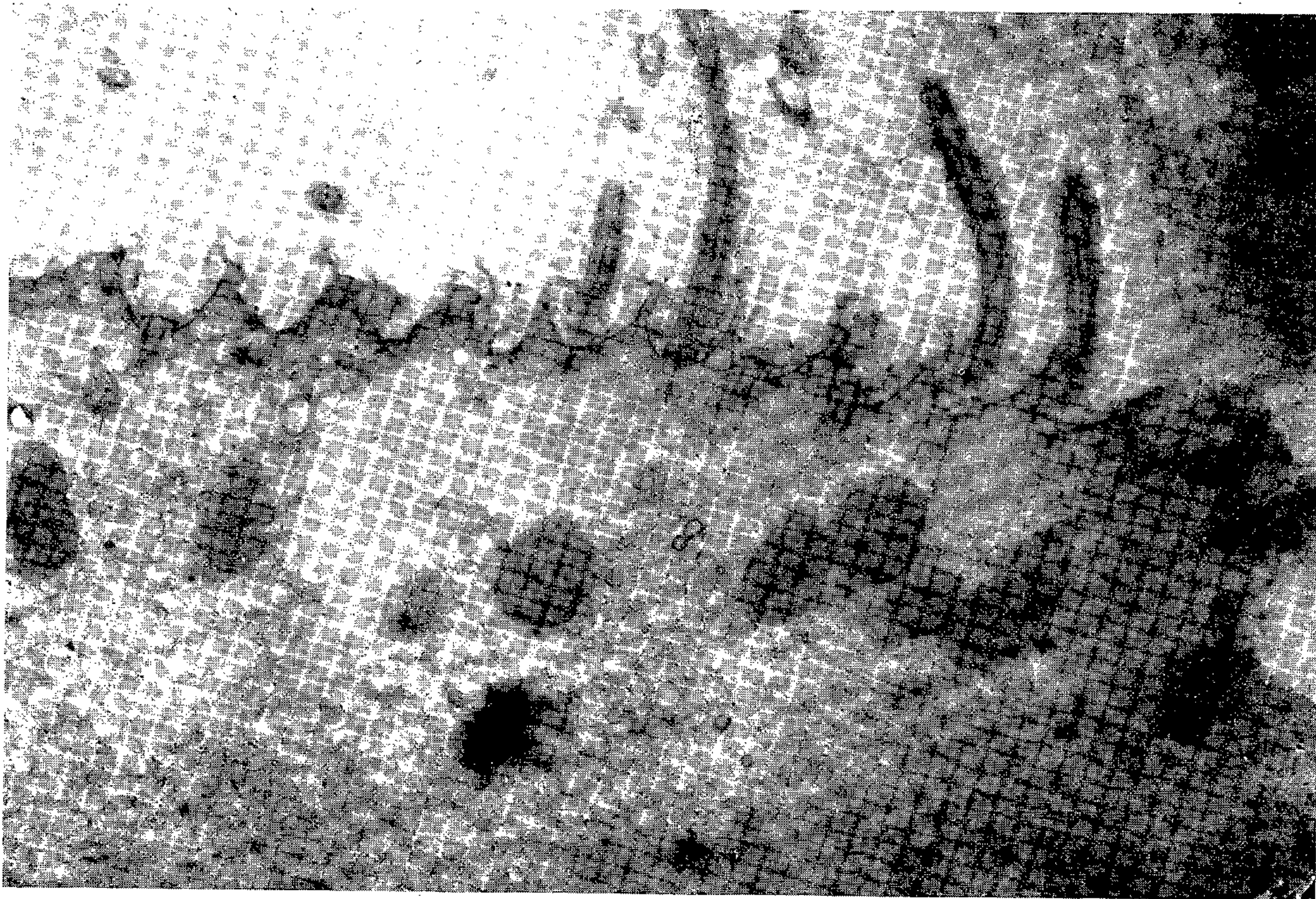
PLANCHE I.

Fig. 1, coupe transversale partielle d'une *Ophryoglena mucifera*, à l'état de trophozoïte, venant de sortir du kyste. Les poches mucifères sont gonflées et claires; elles se placent immédiatement au-dessous des crêtes cuticulaires (G × 15 225). — Fig. 2, même stade (G × 28 000).

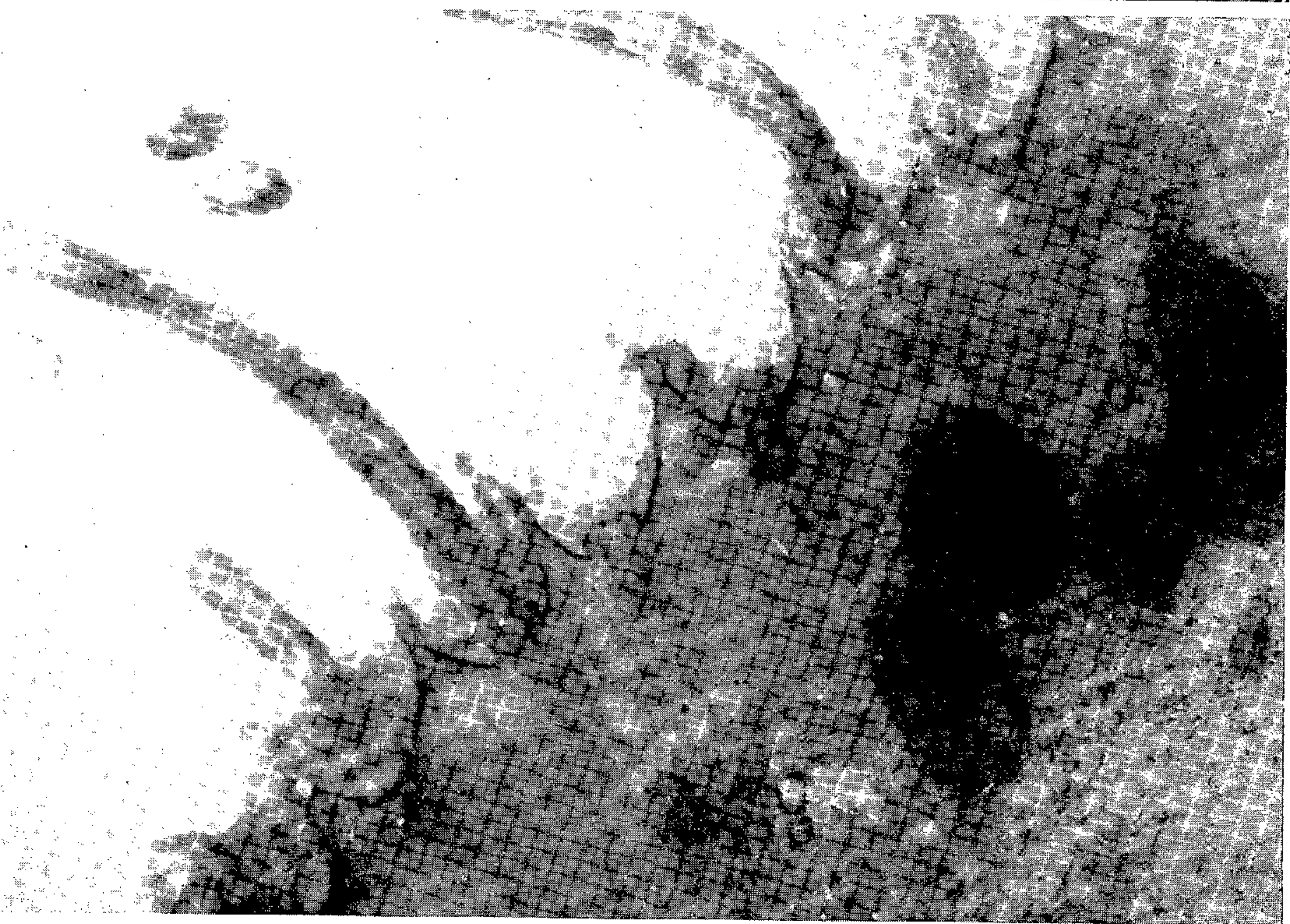
PLANCHE II.

Fig. 3, coupe partielle transversale, même stade que dans les photographies précédentes; observer la disposition des mitochondries, entre les poches mucifères, perpendiculairement à la cuticule (G × 15 225). — Fig. 4, le trophozoïte est en cours d'enkystement, deux poches se vident de leur contenu (G × 15 225).

PLANCHE I.

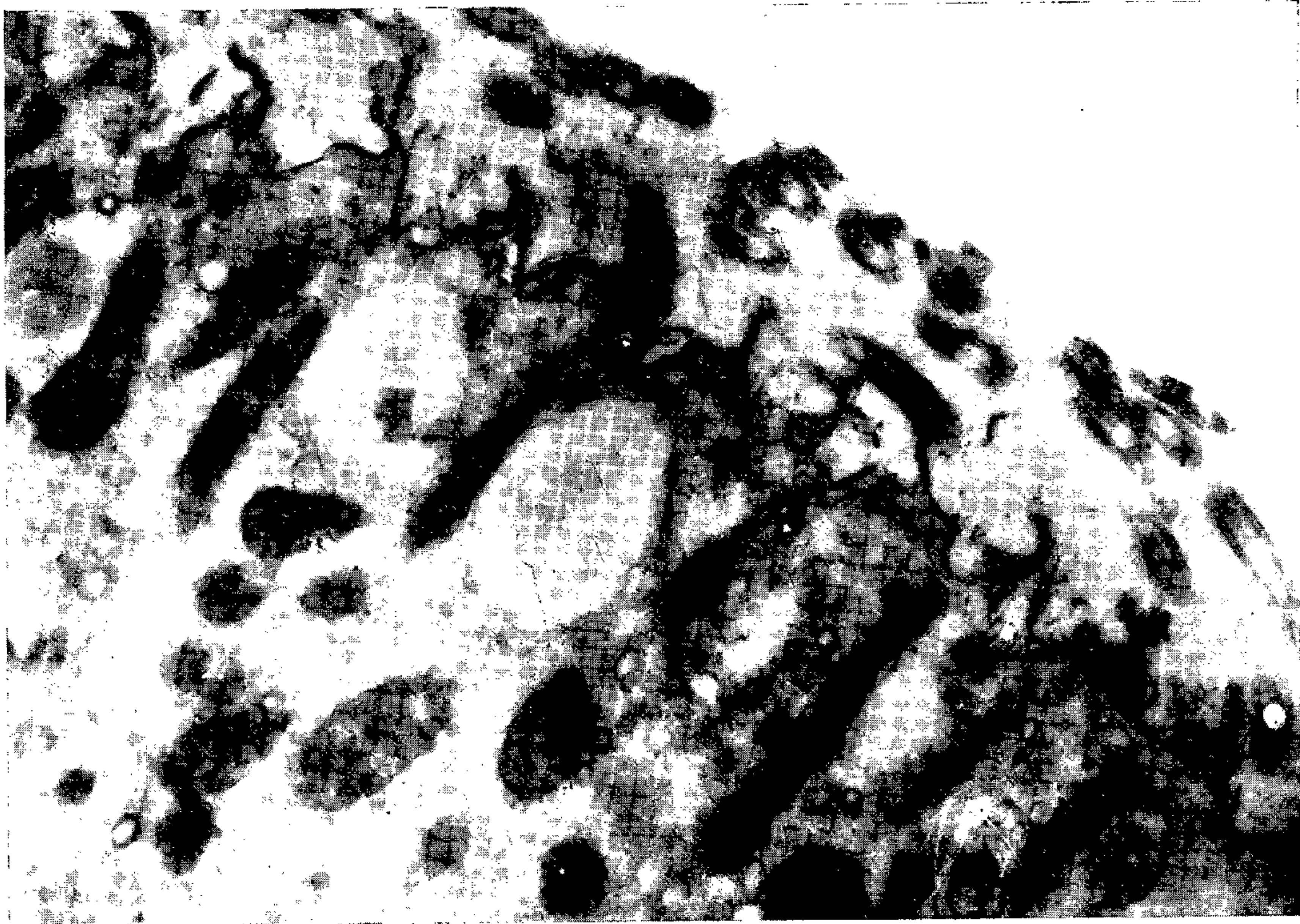


1



2

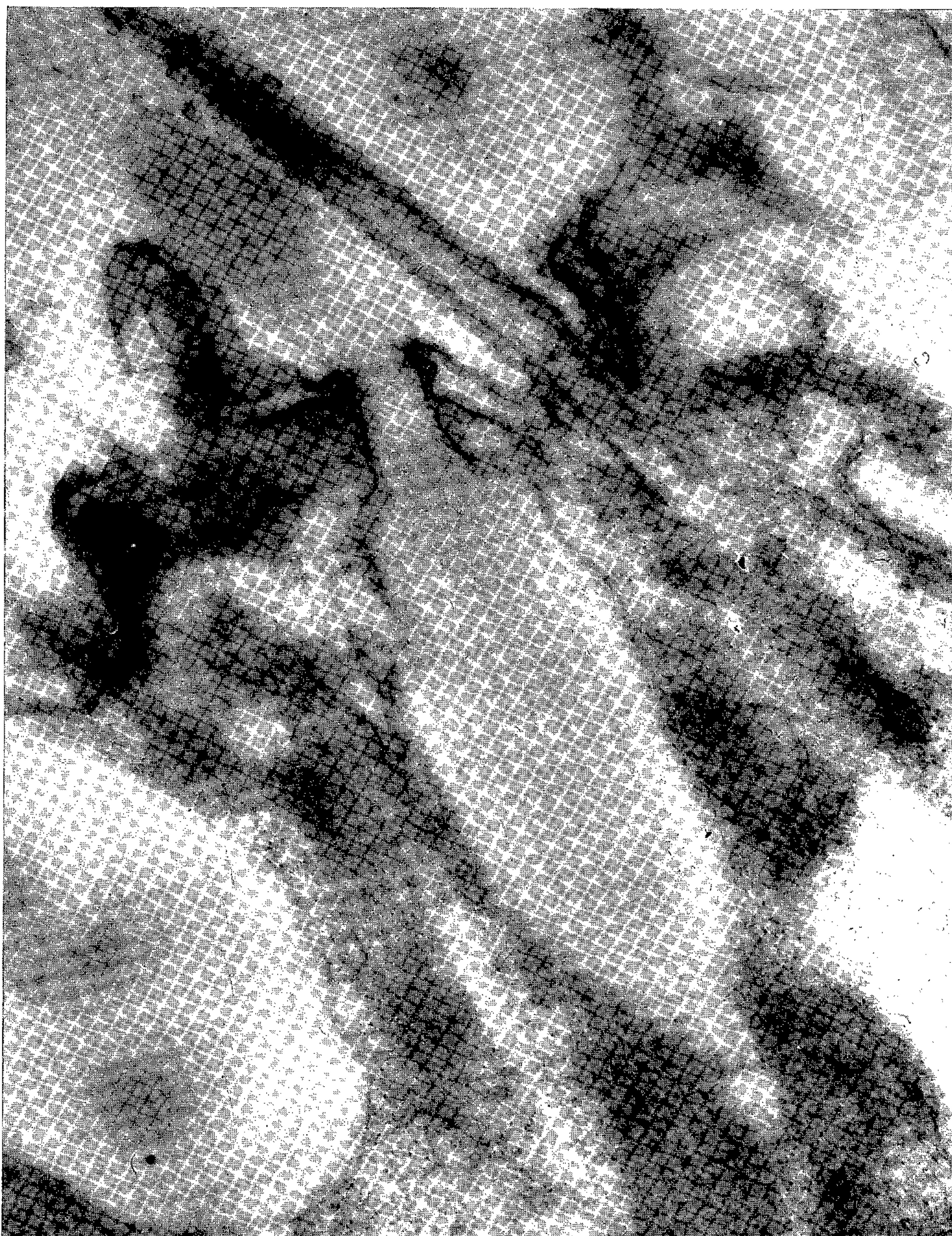
3



4



PLANCHE III.



5

PLANCHE IV.

6



7

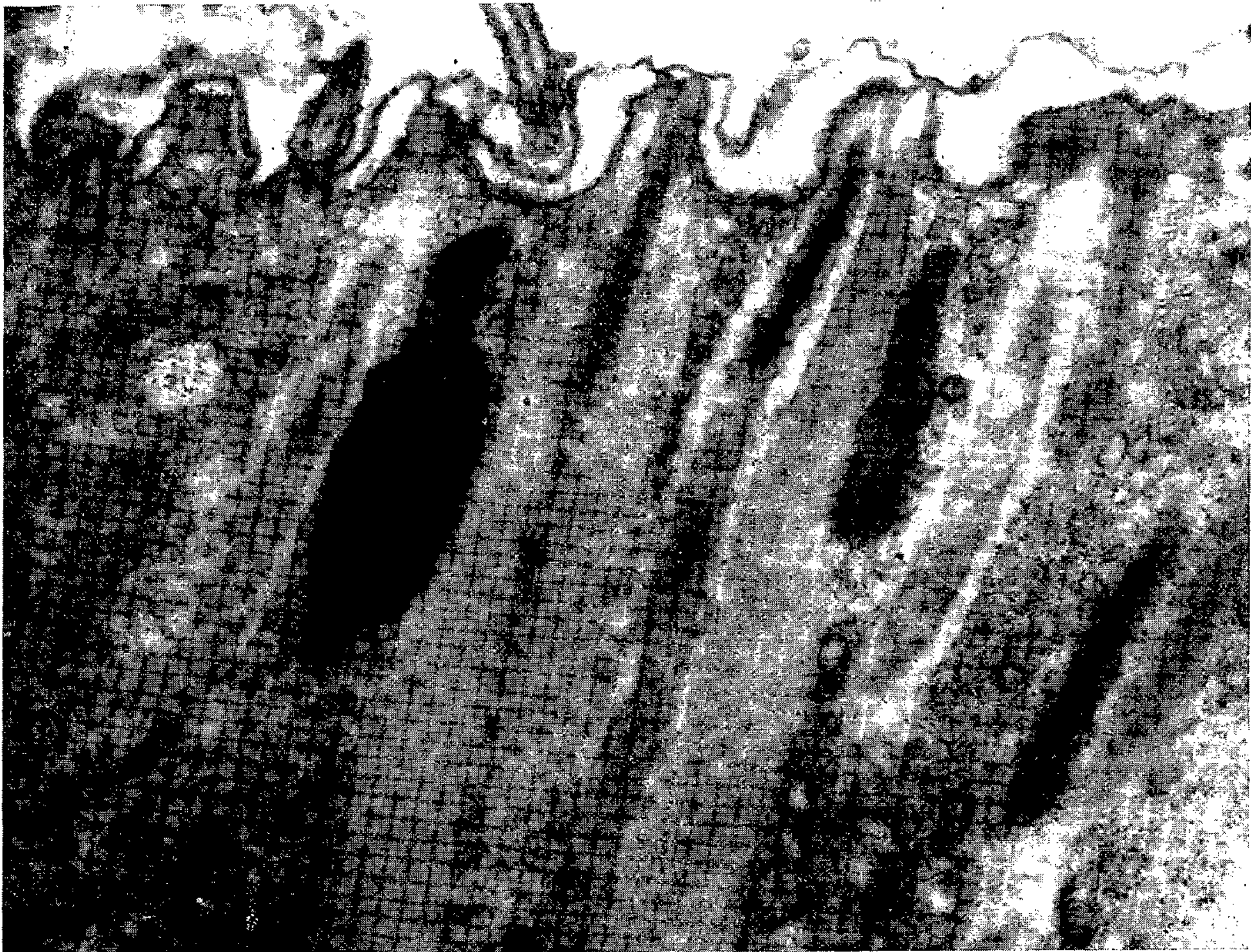


PLANCHE III.

Fig. 5, détail d'une poche mucifère se vidant (G × 42 000).

PLANCHE IV.

Fig. 6, tomonte enkysté; la membrane kystique montre sa structure hétérogène. Les poches vidées, longues, étroites et grisâtres, se remplissent à nouveau; leur paroi paraît être striée. Une des poches, sur la droite, commence à se gonfler et une substance opaque aux électrons occupe sa région centrale (G × 28 875). — Fig. 7, trophonte sous le kyste mais la coupe intéresse une partie de l'*Ophryoglena* différente de celle représentée par la photographie précédente. Les poches à mucus sont toutes longues et peu gonflées; dans l'une d'elles (A), on aperçoit un « axe » osmiophile (G × 21 000).

Dans le tomonte, les poches mucifères conservent le même aspect de bâtonnets osmiophiles qui alternent à peu près régulièrement avec de grosses mitochondries (Pl. IV, *fig.* 6 et 7).

Dans les tomites ayant déjà produit une membrane kystique, les poches mucifères affectent des aspects variés : de la poche vidée réduite à une baguette, à l'outre pleine à craquer d'une substance claire. Entre ces extrêmes s'échelonnent les stades de la mise en charge des poches.

Les bâtonnets mucifères se gonflent et perdent leur osmiophilie; leur axe central est le dernier à devenir clair (Pl. IV, *fig.* 7). C'est, semble-t-il, par une imbibition progressive de sa substance que le bâtonnet mucifère devient une poche pleine de mucus.

On constate que, même sous le kyste, quelques poches rejettent du mucus. Il est possible que la sécrétion muqueuse soit constante, mais discrète en dehors des périodes où se forme la membrane kystique.

Les *Ophryoglena* enkystées, sous certaines excitations, telle l'exposition à une lumière vive, sortent du kyste, mais très peu de temps après la stimulation s'en sécrètent un nouveau. Nous possédons des images représentant des individus se réenkystant dans ces conditions.

Nous nous sommes demandé à quelles formations antérieurement décrites se rapportent les poches à mucus.

Pénard (1922) [2] les a vues chez *Ophryoglena flava* et chez *Ophryoglena tigrina* [6]. Il écrit judicieusement à leur propos : « on ne peut leur refuser le nom de trichocystes, mais ils sont de nature cytoplasmique, mous et déformables, peut-être des trichocystes à mucilage... » (p. 149). Il parle encore de trichocystes à mucilage à propos de *Trachelius subtilis*; ces trichocystes se vident sous une excitation mécanique (courant d'eau frappant l'Infusoire) et le mucus rejeté se colore en rose par le carmin. Nous n'avons pas lu que Pénard établisse une liaison entre ces corpuscules et la formation du kyste.

Villeneuve-Brachon (1940) [3] signale des trichocystes à mucilage chez *Copemetopus subsalsus* et les rapproche des sphérules qui saillent à la surface des *Peritromus* et « éclatent en libérant une mucine »; mais elle ne les confond ni avec les trichocystes vrais, ni avec les trichites. Les images que fournit Villeneuve-Brachon de ces organites ne correspondent

pas exactement aux poches à mucus telles que nous les observons sur les photographies obtenues en microscopie électronique; nous sommes sûrs que les poches à mucus ne se forment pas selon la description que donne cet auteur de la genèse des trichocystes à mucilage chez *Copemetopus subsalsus*; il les voit naître à partir de sphérules endoplasmiques.

Dragesco (1952) ([4]) a, dans une brève note, signalé la présence de « trichocystes mucoïdes » chez divers Ciliés (*Bursaridium pseudobursaria*, *Colpoda cucculus*, *Colpoda* sp., *Tillina magna*, *Bresslania vorax*, *Tetrahymena rostrata*, etc.). Il n'est point sûr que tous ces trichocystes mucoïdes soient les homologues des poches mucifères d'*Ophryoglena*; en effet, chez *Bursaridium* et *Colpoda*, ils sont projetés hors du Cilié sous la forme de gros cylindres. La sécrétion d'*Ophryoglena* est tout autre.

Les trichocystes vrais rejetés par les Infusoires, tels que les a révélés la microscopie électronique (*voir* mise au point de Grimstone, 1961) ([5]) se montrent faits de bandes transversales (disques seraient plus juste), régulièrement espacés de 500-600 Å, alternant avec des bandes ou disques plus épais et parfois moins régulièrement répartis. Cette structure périodique est d'une grande netteté. Aucune similitude ne peut être relevée entre elle et la masse de mucus qui s'épanche des poches.

Toutefois, nous avons observé *à la surface* de poches à mucus de forme allongée des bandes obliques, sombres, très régulièrement parallèles entre elles et séparées par une distance à peu près égale à leur propre épaisseur. Nous ne savons pas si cette structure périodique est de même nature que celle du trichocyste expulsé. C'est peu probable.

Les poches à mucus sont des organites permanents, sans lien génétique apparent avec les blépharoplastes, qui parcourent un cycle lié directement à l'état physiologique de l'Infusoire.

Elles sont distinctes des trichocystes qu'expulsent de nombreuses espèces de Ciliés, et qui sont souvent des organites venimeux. Les poches à mucus s'homologuent, nous semble-t-il, aux trichocystes à mucus de Pénard, mais dans le cas d'*Ophryoglena* le produit de leur sécrétion forme la membrane kystique.

(*) Séance du 26 juin 1961.
([1]) H. MUGARD, *Ann. Scient. nat. Zoo. Bio. anim.*, 11e série, 1949, p. 19.
([2]) E. PÉNARD, *Études sur les Infusoires d'eau douce*, Gearg, Genève, 1922.
([3]) S. VILLENEUVE-BRACHON, *Arch. Zool. exp. et gené.*, 82, 1940, p. 1-180.
([4]) J. DRAGESCO, *Proceed. Soc. of Protozoologists*, 3, 1952, p. 15.
([5]) A. V. GRIMSTONE, *Biol. Reviews*, 36, 1961, p. 97-150.
([6]) Ces deux espèces en réalité n'en forment qu'une, *O. flava*.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la castration sur le métabolisme soufré du Rat blanc mâle adulte.*

Note de MM. **Léon Binet** et **Georges Wellers.**

La castration des rats blancs mâles adultes s'accompagne d'une rétention soufrée correspondant à 7,76 mg du soufre pour 1 g d'augmentation du poids corporel contre 3,43 mg chez les témoins normaux. On observe d'autre part une nette diminution du taux du soufre fécal excrété, parallèlement à une augmentation du taux des sulfates libres des urines et une chute des poils nettement plus faible que chez les animaux normaux.

L'influence des glandes endocrines sur le métabolisme du soufre est peu connue. Il nous a paru intéressant d'entreprendre une pareille étude en commençant par la gonadectomie du Rat blanc mâle adulte, cette opération laissant les animaux dans un état général satisfaisant.

Nos recherches ont été effectuées dans les conditions suivantes : les rats mâles de la race Wistar de notre élevage, âgés de 5 à 6 mois et d'un poids de 250 g environ, sont castrés un mois avant le début de l'expérience. Au bout de ce délai chaque animal est placé dans une cage à métabolisme individuelle. On recueille leurs excreta à l'aide d'un dispositif décrit antérieurement (1) et l'on détermine le taux du soufre excrété dans les urines, les fèces et les poils tombés, ainsi que le taux du soufre « neutre », des sulfates conjugués et des sulfates libres des urines. Tous les dosages sont effectués à l'aide d'une microméthode mise au point dans notre laboratoire (2).

Pendant toute la période expérimentale les animaux reçoivent une nourriture synthétique composée d'un mélange de 11 acides aminés, de vitamines, de sels minéraux, de saccharose, d'huile d'arachide et de poudre de papier (3) et où le soufre est apporté sous forme de méthionine et de sulfates.

On détermine d'une part la teneur de ce régime en soufre et d'autre part la quantité de nourriture consommée par chaque animal, ce qui permet de calculer le taux du soufre ingéré. La comparaison entre les quantités de soufre ingéré et celles du soufre total excrété permet d'établir le bilan soufré des animaux. Si la quantité de soufre ingéré est supérieure à celle du soufre excrété, le bilan est positif et atteste une rétention soufrée; si les deux quantités sont égales, le bilan est égal à zéro et montre que les animaux se trouvent en équilibre soufré; enfin, si la quantité de soufre ingéré est inférieure à celle du soufre excrété, le bilan est négatif et prouve qu'il y a une déperdition soufrée.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des animaux pendant des périodes expérimentales comprises entre 19 et 28 jours, sont résumés dans le tableau I. Les moyennes ainsi obtenues sont accompagnées de l'erreur statistique calculée d'après la formule $\varepsilon = \tau\sqrt{S^2/n}$ où τ, seuil de signi-

fication 0,05; $S^2 = (x - m)^2/(n - 1)$, variance de distribution; $x - m$, écart de la moyenne; m, moyenne statistique; n, nombre d'observations. Ce tableau reproduit également les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des animaux normaux.

TABLEAU I.

Influence de la castration du Rat sur le métabolisme du soufre.

Animaux		Soufre (mg/j/kg du poids moyen).								
			Excrété							
			Urine							
Nombre.	Gain du poids initial (g/j/kg).	Ingéré.	Total.	« Neutre ».	Sulfates conjugués.	Sulfates libres.	Fèces.	Poils.	Total.	Bilan.
				Animaux normaux.						
4	3,17	107,07 ±3,73	55,30 ±3,27	27,53 ∓2,36	3,98 ±0,94	23,79 ±2,40	37,58 ±2,50	3,30 ±0,95	96,18 ±2,90	+10,89 ±2,69
				Animaux castrés.						
4	3,56	120,68 ±2,26	64,04 ±2,69	25,77 ±2,15	3,77 ±0,45	34,71 ±1,42	28,05 ±1,26	0,96 ±0,61	93,04 ±3,13	+27,64 ±2,27

La comparaison entre les données concernant les témoins et les animaux castrés met en évidence une certaine influence de l'opération sur le métabolisme soufré. La manifestation la plus nette de la castration consiste dans une rétention considérable du soufre, qui se traduit par des bilans soufrés fortement positifs chez les animaux opérés. Une partie de cette rétention est, sans doute, due au fait que les animaux castrés augmentent de poids, ce qui rend, naturellement, le bilan positif. Bien qu'on observe une augmentation de poids sensiblement la même chez les rats témoins que chez les rats castrés, le bilan soufré des animaux opérés est cependant beaucoup plus positif que ceux des témoins. En effet, si l'on calcule la rétention soufrée par 1 g du poids gagné on obtient 3,43 mg du soufre chez les témoins et 7,76 mg chez les animaux castrés, c'est-à-dire près du double.

Cette rétention soufrée est due à deux causes : *a.* une diminution considérable de l'excrétion du soufre fécal, et *b.* une diminution importante de la quantité du soufre éliminé avec les poils c'est-à-dire à une chute des poils nettement diminuée chez les animaux castrés par rapport aux animaux normaux.

Chez les animaux normaux le soufre fécal est assez indépendant de la quantité du soufre consommé ([4]) et d'autre part il est constitué presque exclusivement par le soufre « neutre » ([5]) dont la nature chimique est mal définie. Ainsi, chez les animaux castrés, soit la formation du soufre « neutre » fécal est diminuée, soit l'oxydation de ce soufre en sulfates atteint un degré anormalement fort. Il semble bien que cette deuxième

interprétation soit la bonne, car le taux des sulfates libres urinaires est nettement plus fort chez les animaux opérés que chez les témoins, même si l'on tient compte de la grandeur respective de la consommation du soufre alimentaire.

Quant au soufre des poils dont l'élimination chez les animaux normaux est également assez indépendante du soufre alimentaire, la très nette diminution de cette élimination chez les animaux castrés semble indiquer une relation directe entre la vitesse du renouvellement du pelage chez le Rat mâle et le fonctionnement des gonades.

(1) G. WELLERS, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 565.
(2) G. WELLERS et J. CHEVAN, *Revue franç. d'Études Clin. et Biol.* (sous presse).
(3) G. WELLERS et J. CHEVAN, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 723.
(4) G. WELLERS, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 999.
(5) G. WELLERS, G. BOELLE et J. CHEVAN, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 903.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Paris.)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur un gène contrôlant la taille des chromosomes à la première mitose du pollen.* Note (*) de M. **Abilio Fernandes.**

En étudiant une population de *Narcissus bulbocodium* L., nous avons trouvé un individu dont les grains du pollen nous ont montré, à la première mitose, des anaphases à chromosomes longs normaux et d'autres à chromosomes extrêmement raccourcis. Par le fait que, dans la même anthère, la proportion des deux types de figures était à peu près 1 : 1, nous avons conclu que la taille des chromosomes est dans ce cas contrôlée par une paire de gènes. Les tissus somatiques de la plante montrent, cependant, des chromosomes normaux.

Comme nous l'avons établi ([1]), ([2]), les formes diploïdes de *Narcissus bulbocodium* L. possèdent 14 chromosomes dans les cellules des méristèmes radiculaires et 7 à la première cinèse du pollen. En étudiant une population de cette espèce habitant à Pinheiro de Cima aux environs de Mangualde (Beira Alta), récoltée le 14 mars 1959, nous avons constaté que la plupart des individus étaient normaux, présentant dans les grains de pollen seulement des anaphases à chromosomes longs. Cependant, un individu a été trouvé montrant simultanément, dans la même anthère, des anaphases à chromosomes longs (*fig.* 1 *a*) et d'autres à chromosomes extrêmement raccourcis (*fig.* 1 *b-d*). Le dénombrement des figures de ces deux types nous a amené, dans un total de 67 anaphases, à établir l'existence de 32 à chromosomes longs et 35 à chromosomes courts.

En admettant une ségrégation dans la proportion 1 : 1, nous avons obtenu $\chi^2 = 0{,}13432$, auquel correspond une valeur de P à peu près égale à 0,70. La valeur de χ^2 montre donc un accord étroit avec l'hypothèse formulée, selon laquelle la ségrégation des caractères chromosomes longs-chromosomes courts se fait d'après la proportion 1 : 1.

Dans les grains de pollen à chromosomes longs, les métaphases et les anaphases ont lieu régulièrement, le fuseau occupant une position transversale. La cellule gamétogène se forme du côté moins bombé du grain, tandis que l'autre partie est occupée par la cellule du tube.

Dans les grains de pollen de l'autre type, les chromosomes se présentent très raccourcis et, au commencement de l'anaphase, il semble qu'ils se clivent transversalement (*fig.* 1 *b*). Une observation plus attentive montre, cependant, qu'il s'agit, en réalité, d'une division longitudinale. Quelquefois, les centromères de tous les chromosomes se divisent simultanément et deux groupes de sept chromosomes se séparent vers les pôles. Mais, le plus souvent, les centromères ne se clivent pas au même temps et des irrégularités en résultent, la plus fréquente étant l'apparition de retardataires (*fig.* 1 *c, d*) dont le nombre est variable. Parfois, les chromatides provenant de la division des retardataires réussissent à être inclus dans les noyaux-fils, mais d'autres fois cela n'arrive pas. Dans quelques cas, finalement, les chromatides ne se séparent pas.

Dans ces anaphases à chromosomes courts, le fuseau peut avoir une position semblable à celle qu'il occupe dans les grains normaux (*fig.* 1 *b*), mais très fréquemment il se développe selon l'axe longitudinal du grain (*fig.* 1 *c*) ou il possède une position plus ou moins oblique (*fig.* 1 *d*). Quelquefois, il est même courbe. D'autre part, on constate que les fibrilles sont peu marquées (*fig.* 1 *c*, *d*), même dans le matériel conservé longtemps à l'alcool à 70°, après la fixation à l'alcool-acétique.

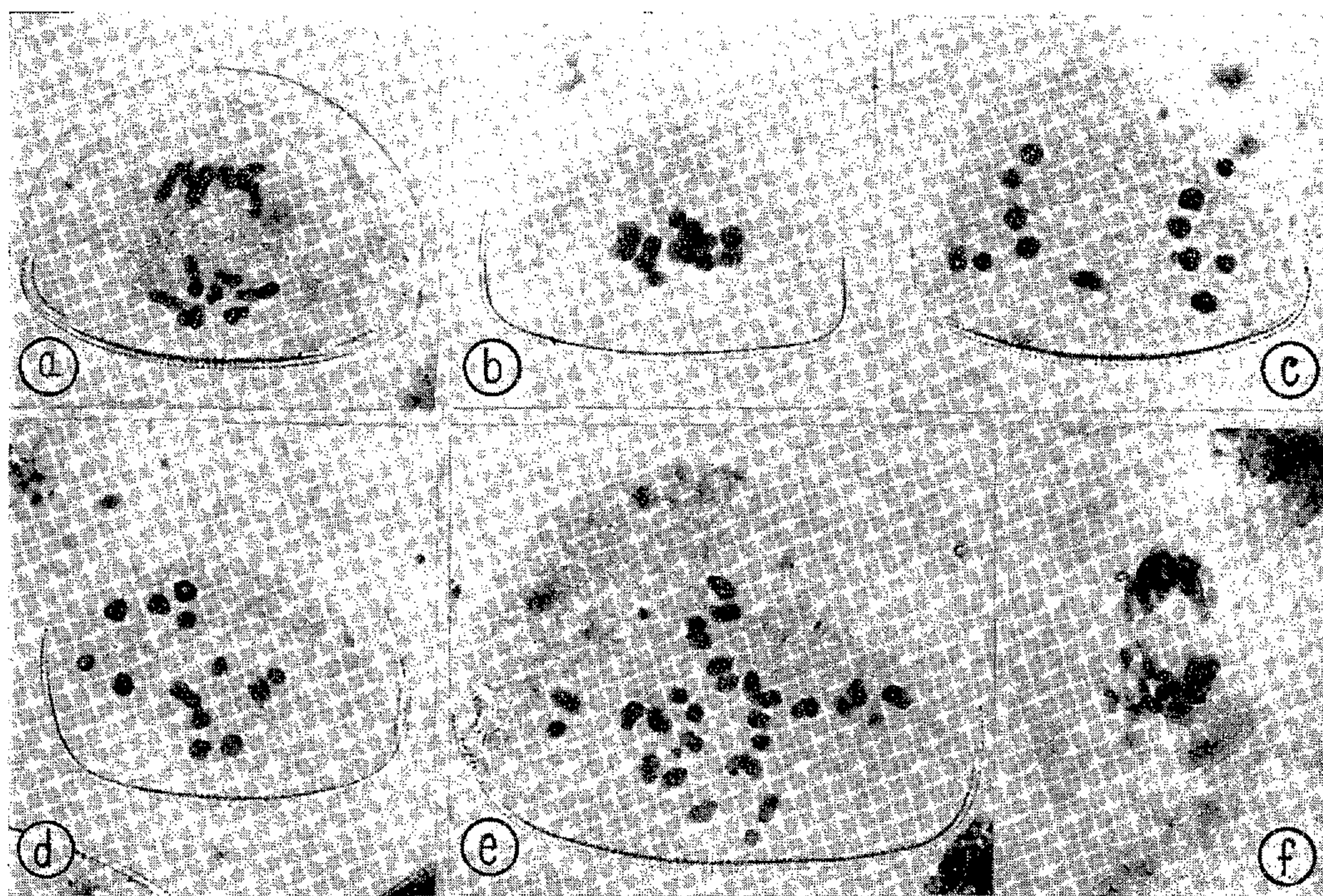


Fig. 1. — *Narcissus bulbocodium* L. *a*, anaphase à chromosomes normaux dans un grain de pollen; *b*, début de l'anaphase dans un grain à chromosomes raccourcis et à fuseau transversal; *c*, anaphase à fuseau longitudinal montrant un retardataire; *d*, idem à fuseau oblique montrant aussi un retardataire; *e*, anaphase dans un grain diploïde à chromosomes raccourcis; *f*, anaphase à chromosomes normaux dans une cellule de la paroi de l'anthère. (G × 900.)

Dans l'anthère étudiée, nous avons rencontré aussi quelques grains de pollen à 14 chromosomes. Nous avons constaté que, comme dans les grains haploïdes, il y avait dans les divisions de ces grains des figures à chromosomes longs et d'autres à chromosomes raccourcis et que la mitose dans le premier cas découlait normalement, tandis que dans le deuxième des irrégularités semblables à celles décrites ci-dessus avaient lieu (*fig.* 1 *e*).

D'après Darlington ([3]), le fuseau est engendré par l'action des centromères de tous les chromosomes de la garniture. S'il en est ainsi, le gène apparu chez *Narcissus bulbocodium* agit sur les centromères en les rendant moins actifs, puisque le fuseau présente des irrégularités non seulement en ce qui concerne sa position, mais aussi quant à sa forme et au degré de différenciation des fibrilles.

Nous ne savons pas encore si le gène agit directement sur la spiralisation en la poussant davantage que dans les chromosomes de la division hétérotypique, ou bien si ce haut degré de spiralisation est une conséquence de l'affaiblissement des centromères. En effet, en admettant cet affaiblissement, la différenciation du fuseau serait retardée, ce qui amènerait à ce que les phénomènes de spiralisation puissent se poursuivre pendant plus de temps que dans les cellules normales. Les irrégularités de l'anaphase seraient dues non seulement à la faiblesse des centromères, mais aussi aux fuseaux défectueux.

L'étude de la cinèse dans les cellules des parois des anthères nous a montré qu'elle découle normalement et que les chromosomes sont du type normal (*fig.* 1 *f*). Le gène mis en évidence doit donc être récessif et la plante aura la constitution $c^+ c$.

L'apparition de grains de pollen diploïdes à chromosomes raccourcis semble montrer que le gène est dominant. Cependant, cette supposition ne s'accorde pas avec l'existence de chromosomes longs dans les cellules somatiques, ni avec l'apparition de grains de pollen à 14 chromosomes longs. Les grains de pollen diploïdes à chromosomes raccourcis pourront être engendrés dans une plante à constitution c^+c au moyen des processus suivants : « crossing-over » entre des chromatides porteurs des gènes c^+ et c dans des cellules-mères dont la division hétérotypique avorte en engendrant des grains de pollen non réduits; formation de grains de pollen non réduits par manque de la deuxième division; et existence de cellules-mères du pollen tétraploïdes.

Bien que la première mitose soit irrégulière, des noyaux de cellules gamétogènes à sept chromosomes doivent quelquefois s'engendrer dans les grains de pollen à chromosomes courts. Ces noyaux sont fonctionnels, puisque, au commencement de cette année, nous avons réussi à trouver à Pinheiro de Cima quatre individus ayant la constitution c^+c dans la population qui a fourni, en 1959, la première plante de ce type.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Fernandes, *Bol. Soc. Brot.*, 2e série, 9, 1934, p. 3-198.

(2) A. Fernandes, *Bol. Soc. Brot.*, 2e série, 22, 1948, p. 119-137.

(3) C. D. Darlington, *Chromosome Botany*, London, 1956.

(*Institut de Botanique de l'Université de Coimbra, Portugal.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Observations par microcinématographie en contraste de phase sur le comportement à l'état vivant de leucocytes polynucléaires vis-à-vis de cellules mortes ou en dégénérescence.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, **André Collet** et **Jean-Claude Martin** ([1]).

Dans des exsudats péritonéaux provoqués par injection de particules minérales nocives, les polynucléaires normaux sont attirés par les cellules en dégénérescence mais encore vivantes et prennent temporairement un bref contact avec elles sans jamais y adhérer. Ils ne montrent au contraire ni attraction ni contact avec les cellules définitivement mortes.

L'injection intrapéritonéale chez le Rat d'une suspension en liquide physiologique de particules de quartz très fines (moins de 3 μ) provoque en quelques heures la formation d'un exsudat leucocytaire constitué de polynucléaires et d'histiocytes macrophages. L'examen de cet exsudat à l'état vivant, sans aucun traitement préalable et à 37°, par microcinématographie en contraste de phase, nous a permis de faire des constatations assez curieuses sur le comportement des polynucléaires.

Quinze à vingt heures après l'injection péritonéale de ces particules de quartz (lentement nocives, on le sait, pour les cellules vivantes qui les ont phagocytées), on peut constater dans l'exsudat les éléments suivants : leucocytes renfermant du quartz et totalement morts, sans aucun mouvement appréciable de leur cytoplasma; — leucocytes ayant phagocyté du quartz et en voie de dégénérescence mais présentant encore des mouvements cytoplasmiques, donc encore vivants; — enfin des leucocytes polynucléaires sans quartz et offrant les signes d'une grande activité, en particulier très mobiles.

Ces dernières cellules se déplacent activement dans le milieu. Elles rencontrent et se heurtent aux leucocytes morts et à ceux en dégénérescence, en se comportant vis-à-vis d'eux de façons différentes.

Les cellules en voie de dégénérescence mais encore vivantes semblent attirer les polynucléaires mobiles. Ceux-ci se dirigent vers elles et viennent à leur contact. Ils semblent les palper en quelque sorte, mais sans jamais adhérer à eux. Ils tournent autour des leucocytes en dégénérescence, souvent plusieurs fois puis s'en éloignent. Quand plusieurs polynucléaires se rencontrent autour d'une de ces cellules malades, il se forme autour d'elles un véritable rassemblement de ces leucocytes très actifs. Ce rassemblement est du reste toujours transitoire; il peut persister quelques dizaines de secondes environ, puis se disperse, chaque polynucléaire reprenant sa marche individuelle. Rarement on n'assiste pas à l'éloignement de tous les polynucléaires. Au cours de ce rassemblement, on ne constate jamais d'adhérences de ceux-ci soit avec la cellule malade, soit entre eux. On doit souligner ce fait, constaté cependant à 37°, température optimale pour l'apparition des adhérences ([2]).

Vis-à-vis des cellules mortes, sans mouvements cytoplasmiques, le comportement des polynucléaires est très différent. Le cadavre cellulaire ne paraît exercer sur eux aucune attraction, aucun tactisme, pas plus positif que négatif. Quand un contact fortuit se produit avec la cellule morte, ce contact cesse immédiatement. Le leucocyte poursuit sa marche sans s'arrêter. Jamais on ne constate autour de ces cellules mortes des rassemblements de polynucléaires comme il s'en produit autour de cellules dégénérées mais encore vivantes.

Ce comportement singulier n'est pas propre aux cellules des exsudats provoqués par le quartz. Nous avons pu l'observer dans les exsudats dus à d'autres particules minérales telles que l'hématite, la cristobalite, le mica, le kieselguhr. On peut le considérer comme général. Toujours les cellules en dégénérescence, mais encore vivantes, attirent les polynucléaires actifs et semblent les retenir quelque temps à leur contact immédiat autour d'elles. Par contre, si la cellule est morte, rien de semblable ne se produit. Il n'y a aucune attraction de polynucléaires, aucun rassemblement de ceux-ci autour du cadavre cellulaire.

Les mécanismes et la signification biologique de ces curieux comportements échappent encore complètement. Toutefois, leur réalité paraît certaine. On doit rapprocher ces observations des expériences de Schär et Meier ([4]) montrant que seules les cellules leucocytaires légèrement endommagées produisent la stimulation de la migration d'autres leucocytes normaux.

Deux remarques peuvent encore être faites. On peut se demander s'ils ne se relient pas, dans une certaine mesure, à ces phénomènes de « reconnaissance » des cellules entre elles, phénomènes qui semblent à la base des problèmes de l'immunologie générale ([3]). D'autre part, sur un point de pathologie cellulaire plus particulier, ils peuvent être rapprochés de ce fait, bien connu en histopathologie pulmonaire, que les cellules à poussières devenues des cadavres enveloppant des particules minérales, ne provoquent pas autour d'elles des appels de polynucléaires, même après des temps très longs, des années parfois.

Nous nous proposons de tenter de préciser les modalités de ces phénomènes et ses conditions.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Monique Duboscq-Capitrel.

([2]) A. Moscona, *Nature*, 190, 1961, p. 408.

([3]) F. M. Burnet, *New England J. of Med.*, 264, 1961, p. 24.

([4]) B. Schär et R. Meier, *Experientia*, 15, 1959, p. 468.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Sur le nombre des composantes de Tait coupant un contour fermé tracé sur un graphe cubique coloré associé au problème des quatre couleurs.* Note (*) de M. **Léopold Vigneron**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit des relations générales sur la parité du nombre des composantes de Tait coupant une courbe fermée Γ tracée sur un graphe cubique. On établit que les familles de Kempe appartiennent à deux catégories dont les propriétés sont distinctes.

Soit un graphe cubique sans isthme, R, délimitant e régions du plan et ayant par suite $n = 2e - 4$ nœuds. On suppose connue une solution particulière R_1 de la coloration des arêtes de R avec les couleurs α, β, γ, cette solution comprend au total t_1 composantes de Tait. J'ai montré précédemment ([1]) que si s_1 est la somme des indices de Heawood des nœuds dans R_1, t_1 a la même parité que $n/2 + s_1/4$. Cette parité ne change pas quand on inverse une composante de Tait, elle est donc invariante pour toutes les solutions R_2, R_3, ... qui appartiennent à la même famille de Kempe que R_1 ([1]).

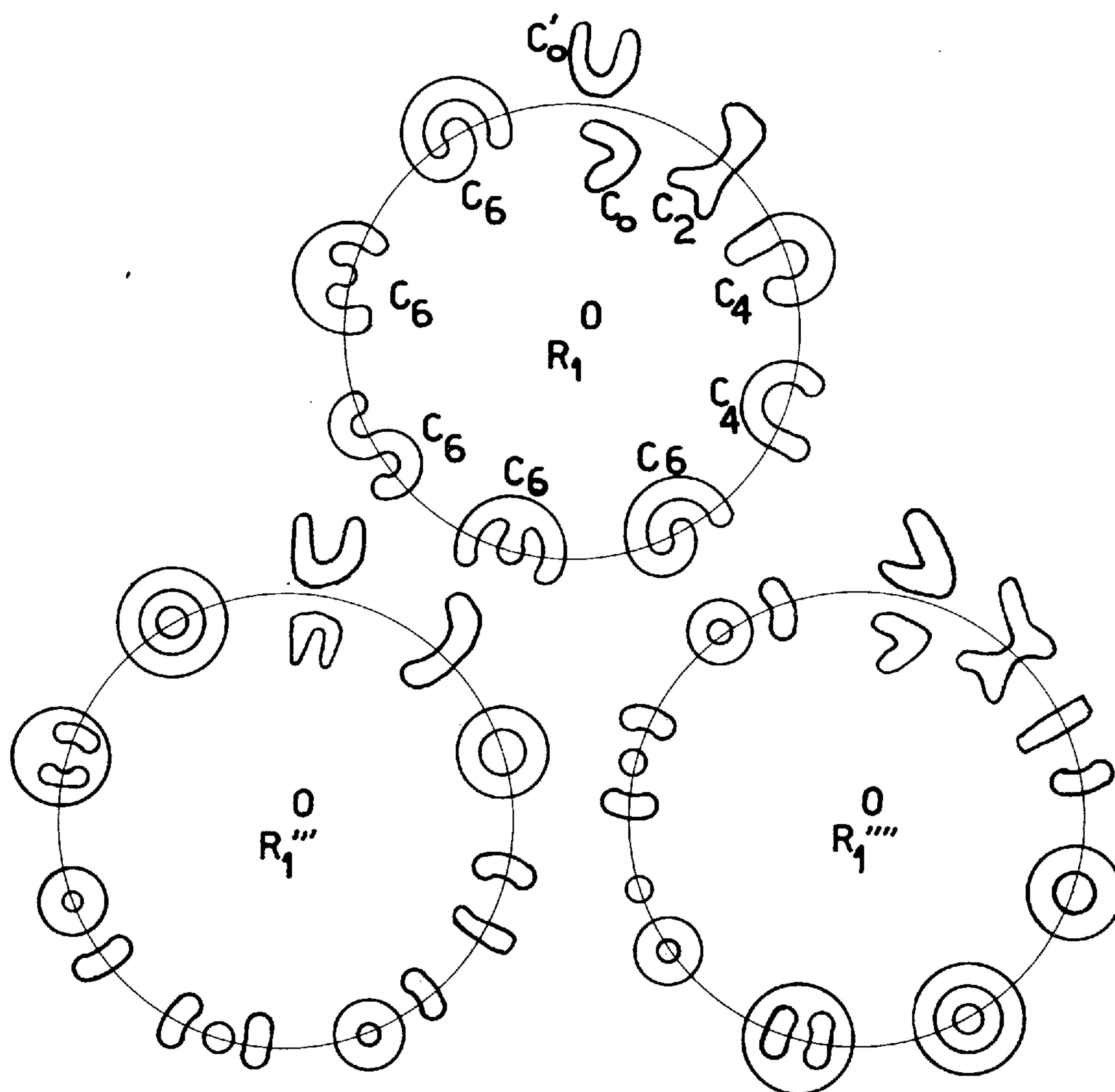
Soit une courbe fermée Γ ayant k nœuds de R en son intérieur. Effaçons l'intérieur de Γ, l'extérieur forme un « graphe ouvert » R'_1, dont les arêtes sont colorées α, β, γ sans collisions.

Par déformation continue de R et Γ ne modifiant pas les positions relatives des éléments des figures, on peut amener Γ à être un cercle de centre O et de rayon 1. Une inversion de pôle O et de puissance 1 transforme R'_1 en un graphe ouvert R''_1 intérieur à Γ. R'_1 et R''_1 se raccordent sur Γ sans discordance de couleur. Leur ensemble est un graphe cubique R''_1 dont les arêtes ont les couleurs α, β, γ, les trois couleurs étant présentes quel que soit le nœud considéré.

A chaque nœud de R'_1 correspond un nœud de R''_1 dont l'indice de Heawood est inversé. La somme des indices de R'''_1, est donc nulle; comme ce graphe comprend $4e - 8 - 2k$ nœuds on voit que le nombre t'''_1 de ses composantes de Tait a la parité de k ([1]).

En échangeant les rôles de l'intérieur et de l'extérieur de Γ, on construit de même un graphe coloré R''''_1 dont la somme des indices de Heawood est nulle et ayant $2k$ nœuds. Le nombre t''''_1, de ses composantes de Tait a encore la parité de k.

R_1 comprend λ_0 composantes du genre C_0, intérieures à Γ et ne coupant pas Γ, λ'_0 composantes C'_0 extérieures à Γ et ne coupant pas Γ, λ_2 composantes C_2 coupant deux fois Γ, λ_4 composantes C_4 coupant quatre fois Γ, λ_6 composantes C_6, λ_8 composantes C_8, etc.



La figure montre comment se transforment les composantes de R_1 quand on passe à R'''_1, ou à R''''_1. On a

$$t_1 = \lambda_0 + \lambda'_0 + \lambda_2 + \lambda_4 + \lambda_6 + \lambda_8 + \ldots \qquad \left(\text{parité de } \frac{n}{2} + \frac{s_1}{4}\right),$$

$$t'''_1 = 2\lambda'_0 + \lambda_2 + 2\lambda_4 + 3\lambda_6 + 4\lambda_8 + \ldots \qquad (\text{parité de } k),$$

$$t''''_1 = 2\lambda_0 + \lambda_2 + 2\lambda_4 + 3\lambda_6 + 4\lambda_8 + \ldots \qquad (\text{parité de } k).$$

On en conclut que pour R_1, solution connue de R :

1° $\lambda_0 + \lambda'_0 + \lambda_4 + \lambda_8 + \lambda_{12} + \ldots$ a la parité de $t_1 + k$, c'est-à-dire de $n/2 + s_1/4 + k$;

2° $\lambda_2 + \lambda_6 + \lambda_{10} + \lambda_{14} + \ldots$ a la parité de k.

Une inversion ou une suite d'inversions de composantes de Tait ne modifie pas la parité de t [1]. Les sommes mises en évidence ci-dessus conservent la même parité pour toutes les solutions R_1, R_2, R_3, ... d'une même famille de Kempe.

Il apparaît une différence essentielle entre les familles de Kempe que nous appellerons paires (t_1, t_2, t_3, ... pairs) et les familles de Kempe impaires (t impair). Dans certains cas, toutes les solutions possibles d'un graphe appartiennent à des familles de Kempe de même parité (par exemple, dans le cas du dodécaèdre à faces pentagonales il y a cinq familles de Kempe, toutes impaires, chacune réduite à une solution unique aux permutations α, β, γ près). Dans d'autres cas les solutions appartiennent à des familles de Kempe des deux parités.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. VIGNERON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2462.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Représentation intégrale des corps convexes dans* E^n. Note de M. **Marcel Coz**, transmise par M. Georges Bouligand.

Existence et unicité d'une telle représentation. Construction de la solution de l'équation intégrale relative à la représentation dans E^3.

1. Les représentations envisagées sont du type suivant :

$$\varphi(y)=\int_{\Omega_x}|\langle x(t), y\rangle - \mu(t)\varphi(y)|\,df(t). \tag{1}$$

Notations. — Soit t un point courant de Ω_x, sphère unité de E^n, on prend deux vecteurs $x(t)$ et y de E^n, ainsi que leur produit scalaire $\langle x(t), y\rangle$. On désigne par $f(t)$ une mesure croissante sur Ω_x, c'est-à-dire telle que deux parties A et B avec $A\subset B$ donnent toujours $f(A) < f(B)$, et par $\varphi(y)$, la fonction de distance, selon Minkowski, d'un corps convexe.

J'ai montré antérieurement [1] que *la condition nécessaire et suffisante, pour que deux corps convexes représentés par des intégrales* [1] *aient même domaine vectoriel, est que les mesures* $f(t)$ *qui leur correspondent soient égales.* D'ou réduction des mesures des corps « acentrés » à celles des corps « centrés ».

2. Ce paragraphe concerne les seuls corps centrés. L'étude, pour $n = 2$, a été faite par M. Bouligand [2]. Soit

$$z=\sum^{m}|\langle x_i, y\rangle|\lambda_i \tag{2}$$

une pyramide dans E^{n+1}. On a les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que les pyramides* (2) *soient convexes est que tous les* λ_i *soient positifs.*

Lemme 2. — *Si une pyramide convexe centrée est représentable par une somme* (2), *sa représentation est unique. Le système des* λ_i *est un système de Cramer.*

Lemme 3. — *Pour qu'un polytope* Π_n *soit représentable, il faut et il suffit que ses sections par les m hyper-plans* $\langle x_i, y\rangle = 0$ *soient des polytopes* Π_{n-1} *représentables aux frontières constituées par des variétés* $(n-p)$ $(p = 1, 2, \ldots, n-2)$ *prélevées sur la frontière de* Π_n : Π_n *est défini par ces sections. Pour* $n = 2$ *tous les polygones centrés sont représentables. Par récurrence sur* n, Π_n *est donc représentable.*

3. Tout corps convexe centré de classe C^1 peut être approché par des polytopes représentables. Par suite :

Théorème 1. — *A tout corps convexe centré* K *de classe* C^1 *correspond une mesure unique croissante, sur la sphère unité, telle qu'on ait l'égalité*

$$\varphi(y)=\int_{\Omega_x}|\langle x(t), y\rangle|\,df(t). \tag{3}$$

Théorème 2. — *Pour que le premier membre de* (3) *soit une variété de niveau frontière d'un corps convexe de classe* 1, *il faut et il suffit que* $f(t)$ *soit croissante.*

Si K *est un corps convexe acentré de classe* 1, *la représentation intégrale est fournie par* (1). *La fonction* $\mu(t)$ *désigne alors la distance des hyperplans diamétraux, à partir de l'origine.*

Quand K *est de classe* C^0, *on constitue une suite de* K *de corps convexes extérieurement parallèles à* $1/n$ *près. La limite supérieure de la suite* f_n (*croissante avec* n) *des solutions des équations intégrales* (1) *est la mesure représentant* K.

D'où l'existence et l'unicité de la représentation intégrale dans les cas le plus général.

4. Quelques représentations explicites. — Pour E^2, *voir* ([2]), § 4. L'équation à résoudre, pour E^3 (cas centré), est

$$(4)\qquad \varphi(\theta', \omega') = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\omega-\omega')|\sin\theta\, dF(\theta, \omega).$$

D'une part, on connaît le développement de $|z|$ par les polynomes de Legendre, soit

$$|z| = \sum (4n+1)(-1)^{n-1}\frac{1.3.5\ldots(2n-3)}{2.4\ldots 2n.(2n+2)} P_{2n}(z) \quad ([3]).$$

D'autre part, $Y_m(\theta, \omega)$ étant le $m^{\text{ième}}$ harmonique sphérique et δ_{mn} le symbole de Kronecker, on a l'identité ([3])

$$\delta_{m,n}\int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\pi} \sin\theta\, Y_m(\theta, \omega)\, P_n(\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\omega-\omega'))\, d\theta = \frac{4\pi}{2n+1} Y_n(\theta', \omega').$$

Si l'on développe $\varphi(\theta', \omega')$ suivant ses harmoniques sphériques (coefficients α_n, α_n^m, β_n^m), les coefficients correspondants de $f_1 = (\partial F/\partial\theta)(\partial F/\partial\omega)$ s'obtiennent par les égalités

$$\left.\begin{matrix}\alpha_{2n}\\ \alpha_{2n}^m\\ \beta_{2n}^m\end{matrix}\right\} = (-1)^{n-1} 4\pi \frac{1.3.5\ldots(2n-3)}{2.4\ldots(2n+2)} \left\{\begin{matrix}(a_{2n})_1\\ (a_{2n}^m)_1\\ (b_{2n}^m)_1\end{matrix}\right.$$

La fraction du second membre est de l'ordre $1/n^{3/2}$. D'après un théorème de Jackson ([4]) si φ est à variation bornée par rapport à θ ainsi que sa dérivée première, supposée existante sauf éventuellement sur un ensemble de mesure nulle, on a $\alpha_n \sim (1/n^{3/2})$. Le même raisonnement fournit, dans les mêmes conditions, la même majoration pour α_n^m, β_n^m.

Les coefficients de F sont d'ordre $1/n$, F croissante (continue sauf au plus sur un ensemble dénombrable) est ainsi déterminée.

(1) M. Coz, *Métriques variationnelles régulières et équations intégrales*; chap. 4_A (sous presse).

(2) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 345.

(3) W. Magnus et F. Oberhettinger, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen*, p. 71 et 75.

(4) D. Jackson, *The theory of approximation*, p. 76.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Représentations unitaires de certains produits semi-directs.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

On se propose de déterminer les représentations irréductibles normales et les représentations factorielles de type II_1 de la C^*-algèbre de certains produits semi-directs.

1. *Généralités.* — On désigne par G un groupe localement compact séparable, produit semi-direct d'un sous-groupe discret G_0 par un sous-groupe abélien distingué G_1; on suppose que la fonction 1 sur G_0 est limite uniforme sur tout compact de fonctions de type positif à supports compacts; il en est alors de même pour G [*cf.* ([6])]. On notera (a, b) un élément quelconque de G $(a \in G_0,\ b \in G_1)$, 1 et 0 les éléments neutres de G_0 et G_1, A et A_1 les C^*-algèbres de G et G_1. Tout élément $x \in A$ est représenté par une application $a \to x_a$ de G_0 dans A_1; quand $x \in L^1(G)$, x_a n'est autre que l'application $b \to x(a, b)$.

On notera A^1 la C^*-algèbre formée des éléments x de A tels que $x_a = 0$ pour $a \neq 1$. On notera $\mathcal{F}$ l'isomorphisme de A_1 sur $\mathcal{C}_0(\hat{G}_1)$ (algèbre des fonctions continues sur $\hat{G}_1$ tendant vers zéro à l'infini) qui prolonge la transformation de Fourier.

On dira qu'une mesure positive μ sur $\hat{G}_1$ *vérifie la condition* ($\bigstar$) si pour tout $a \in G_0$ $(a \neq 1)$ et pour toute partie E μ-mesurable non négligeable de $\hat{G}_1$ il existe une partie μ-mesurable non négligeable $E' \subset E$ telle que $aE' \cap E' = \emptyset$.

Pour la définition des caractères et des représentations factorielles normales [*cf.* ([4])]. Signalons à ce propos que le théorème 1 de ([4]) doit être supprimé et remplacé par :

Corollaire du théorème 3. — *Pour tout groupe* G *localement compact séparable, l'algèbre* $L^1(G)$ *admet un système complet de représentations factorielles normales.*

2. *Représentations irréductibles normales et idéaux primitifs de* A. — Les représentations irréductibles π de G pour lesquelles $\pi(A^1)$ est de rang fini s'obtiennent par la méthode de ([5]) (p. 131) à partir des trajectoires finies de G_0 dans $\hat{G}_1$; si G_0 est abélien, ce sont toutes les représentations irréductibles de dimensions finies de G.

Soit maintenant T une trajectoire infinie dans $\hat{G}_1$; on définit une représentation irréductible π_T de G dans $L^2(T)$ par la formule

$$(\pi_T(a, b)f)(c) = \langle c, b \rangle f(a^{-1}c);$$

si T est discrète (en tant que sous-espace topologique de $\hat{G}_1$), π_T est normale; la réciproque est vraie si tous les éléments de T ont même stabilisateur

dans G_0; T étant supposée discrète, $\pi_T(A)$ est identique à l'algèbre des opérateurs compacts dans $L^2(T)$ si et seulement si T est fermée.

Si le stabilisateur dans G_0 de tout élément de T est réduit à $\{1\}$, le noyau de π_T dans A est l'ensemble des x pour lesquels $\mathcal{F} x_a$ est nulle sur T pour tout $a \in G_0$; il ne dépend donc que de $F = \overline{T}$ et sera noté I_F. On a en outre le

THÉORÈME 1. — *Supposons que toute mesure positive sur $\hat{G}_1$, quasi invariante par G_0, ergodique et à support infini, vérifie la condition (★); alors :*

(i) *l'application $T \to \pi_T$ est une bijection de l'ensemble des trajectoires infinies discrètes dans $\hat{G}_1$ sur l'ensemble des classes d'équivalence de représentations irréductibles normales π de A telles que $\pi(A^1)$ soit de rang infini;*

(ii) *l'application $F \to I_F$ est une bijection de l'ensemble des adhérences des trajectoires infinies dans $\hat{G}_1$ sur l'ensemble des idéaux primitifs I de A tels que $I \cap A^1$ soit de codimension infinie dans A^1.*

3. *Représentations factorielles de type* II_1 *de* G. — Soit μ une mesure positive, invariante par G_0, ergodique et vérifiant la condition (★), définie sur une partie ouverte invariante O de $\hat{G}_1$; on définit une représentation π_μ de G dans $L^2(G_0) \otimes L^2(O, \mu)$ par la formule

$$(\pi_\mu(a, b) f)(a', c) = \langle c, b \rangle f(a^{-1} a', a^{-1} c),$$

on démontre, en se ramenant à la construction de facteurs exposée dans ([1]), que π_μ est factorielle et normale et que son caractère λ dans A est donné par

$$\lambda(x) = \mu(\mathcal{F} x_{e_0} | O) \qquad (x \in A, x \geqq 0);$$

On a en outre le

THÉORÈME 2. — *Sous la même hypothèse que pour le théorème 1, l'application $\mu \to \pi_\mu$ est une bijection de l'ensemble des mesures positives sur $\hat{G}_1$, invariantes, ergodiques, diffuses et normées, sur l'ensemble des classes de quasi-équivalence de représentations factorielles de type II_1 de G.*

4. *Exemple.* — Prenons pour G_0 le groupe des entiers, pour G_1 le groupe discret des nombres rationnels dyadiques et pour opération $a.b$ le produit ordinaire $2^a.b$ [cet exemple a déjà été étudié dans ([3])]. Dans ce cas A ne contient aucun idéal GCR non nul.

Les méthodes précédentes permettent de déterminer toutes les représentations irréductibles normales et toutes les représentations factorielles de type II_1 de A; A admet notamment :

a. un système complet de représentations irréductibles de dimensions finies;

b. un système complet de représentations irréductibles normales de dimension infinie;

c. une représentation irréductible π pour laquelle $\pi(A)$ est simple et non CCR;

d. une représentation irréductible qui est normale relativement à A, mais non relativement à $\mathcal{K}$ (G) (algèbre des fonctions continues sur G à supports compacts), ce qui montre en particulier que la notion de caractère utilisée ici est plus générale que celle de ([2]).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien.*

([2]) R. Godement, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 63-85.

([3]) A. Guichardet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1088.

([4]) A. Guichardet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2800.

([5]) G. W. Mackey, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101-139.

([6]) O. Takenouchi, *Math. J. Okayama University*, 4, 1954-1955, p. 143-173.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les hyper-analyses relatives.*
Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Développement d'une hyper-analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et discussion sur les ensembles analytiques de type transfini. [Ceux-ci jouent un rôle important dans une hyper-analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$].

19. Pour développer une hyper-analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ [1], considérons d'abord la permutabilité des projections. D'après la définition, on a $P^{(\alpha)}P^{(\beta)}E = P^{(\beta)}P^{(\alpha)}E$. Or, pour chaque ensemble E nommable $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et des types β, γ tels que $\beta < \gamma \leqq \alpha$, s'il existe des ensembles E_1 nommables $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ tels qu'on ait $CP^{(\beta)}CP^{(\gamma)}E = P^{(\gamma)}CP^{(\beta)}CE_1$, on dit que $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ est *régulière* par rapport au type α.

Théorème 1. — *Supposons que* $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$ *soit régulière par rapport au type* α. *Alors, pour un ensemble* E *nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *il existe un ensemble élémentaire* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ E_1 *et un type* β *tels qu'on ait* $\beta < \alpha$ *et* $E = P^{(\alpha)}CP^{(\alpha)}C \ldots CP^{(\alpha)}CP^{(\beta)}E$. *De plus, si* α *est isolé, on peut choisir le type* β *tel que* $\beta = \alpha - 1$.

20. Maintenant, nous discutons la recursibilité des fonctionnelles dans $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. Pour définir les fonctionnelles récursives de type fini. M. S. C. Kleene a considéré les opérations (S.1) — (S.8) [2]. Or, parmi ces opérations, (S.5) et (S.8) sont fondamentales et l'on a le

Théorème 2. — *Supposons que* $\mathcal{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *soit régulière par rapport au type* α. *Alors, si les fonctionnelles* $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, $G(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p)$ *et* $K(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p)$ *sont définies sur* $\mathfrak{V}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$,

$$\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{N}_0}(y) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{R}^{(0)}}(z) \quad \text{et} \quad \mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{R}^{(\alpha+1)}}(y) \oplus \mathfrak{V}_{\mathfrak{R}^{(\alpha)}}(z)$$

respectivement et nommables $(P^{(\alpha+1)n}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *la fonctionnelle* $H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ *telle que*

$$H(x_1, x_2, \ldots, x_p, 0) = F(x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

$$H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y+1) = G(y, H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y), x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

et $L(x_1, x_2, \ldots, x_p, y) = (\lambda z\, K(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p), y)$ *sont nommables* $(P^{(\alpha+1)n}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

21. Maintenant, nous considérons les applications dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. Soit $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ une application définie sur un sous-ensemble D de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ et dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. Alors, la fonctionnelle $f(x_1, x_2, \ldots, x_p, z) = (z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$ où z est une variable sur $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$, est appelée la *représentation fonctionnelle* de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, et quand elle est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on dit que $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *élémentaire* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Or, étant donnée une fonctionnelle élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ $G(y)$ sur $U_{\mathfrak{R}^{(0)}}(y)$, on peut définir une application dont la représentation est

$$h(x_1, x_2, \ldots, x_p, z) = G((z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))).$$

Elle est désignée par $G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$, c'est-à-dire

$$(z, G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))) = G(z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))).$$

Alors, si $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, $G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$ est aussi élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Dès lors, suivant que la représentation fonctionnelle de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est nommable $(P^{(\beta)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\beta)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\beta)n}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on dit que $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *nommable* $(P^{(\beta)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\beta)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\beta)n}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Par exemple, l'application $\theta(x)$, où x est une variable sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, est nommable $(P^{(0)1}_1, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, et son contre-domaine est désigné par $\mathfrak{N}^{(\alpha)}$. Si α est isolé, il est nommable $(P^{(\alpha)1}_1, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et de plus, si l'on a $\pi_0^{(\alpha)}(\mathfrak{R}^{(\alpha)}) = \mathfrak{R}^{(\alpha)}$, il est l'ensemble de tous les éléments y de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ tels qu'on ait $(z, y) \geqq 0$ pour tout élément z de $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$.

Puis, étant donné un nombre naturel p (> 1), nous considérons une application $f(x) = p^{\theta(x)}$, où x est une variable sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. Comme la fonctionnelle p^z, où z est une variable sur $\mathfrak{N}_0$, est nommable $(P^{(0)2}_2, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, $f(x)$ est nommable $(P^{(0)2}_2, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, et son contre-domaine est l'ensemble de tous les éléments p^y, où $y \in \mathfrak{N}^{(\alpha)}$. De plus, en posant $r_{a_1 a_2, \ldots, a_N} = p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots p_N^{a_N}$, où a_k $(k = 1, 2, \ldots, N)$ sont les éléments de $\mathfrak{N}^{(\alpha)}$ et p_k $(k = 1, 2, \ldots)$ sont les nombres premiers ordonnés par ordre de grandeur, nous désignons par $H^{(\alpha)}$ l'ensemble de ces éléments. On l'appelle l'*ensemble ramifié* du type α, et nommable $(P^{(\alpha)1}_1, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, si α est isolé.

L'ensemble de toutes les applications nommables $(P^{(\beta)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, définies sur $\mathfrak{N}$ et dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, est désigné par $\mathfrak{B}^{(\alpha)}$ et appelé l'*espace de Baire du type* α.

22. Nous pouvons discuter la dénomination des êtres nommables en nous servant des fonctionnelles. M. K. Gödel a défini les noms des êtres mathématiques, définis de façon précise en employant les nombres naturels. Or, pour les êtres nommables dans une hyper-analyse relative, la dénomination par les nombres naturels n'est pas suffisante, puisque la puissance des êtres nommables est non dénombrable en général et les fonctionnelles définies sur $\mathfrak{S}_0^{(\alpha)}$, et qui sont non négatives sur son domaine, répondent à la question. En effet, suivant l'idée de M. K. Gödel, prenons les éléments $(2n+1)^{(\alpha)}$ $(n = 1, 2, \ldots, 13)$ comme le nom de $+$, $-$, $.$, $(\ )$, $\mathfrak{M}$, $\cup$, $\cap$, C, P, $\circ$, $'$, 0, x respectivement. Alors, on peut définir le nom $g^{(\alpha)}(X)$ d'un être X nommable ordinairement suivant son idée. Par exemple, pour deux hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ F_k $(k = 1, 2)$, si ses noms $g^{(\alpha)}(F_k)$ $(k = 1, 2)$ sont donnés, on a $g^{(\alpha)}(F_1 + F_2) = 2^{3^{(\alpha)}} 3^{g^{(\alpha)}(F_1)} 5^{g^{(\alpha)}(F_2)}$. Dès lors, $g^{(\alpha)}(X)$ est appelé l'*indice fonctionnel* de X de type α.

23. Considérons ensuite les ensembles analytiques de type transfini. Étant donné un sous-ensemble E de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{H^{(\alpha)}}(y)$, posons $E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} = E^{(r_{a_1 a_2, \ldots, a_k})}(r_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \in H^{(\alpha)})$. Alors, on a un système de $E_{a_1 a_2, \ldots, a_k}$, c'est-à-dire, $\{ E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \}$ $(a_j \in \mathfrak{N}^{(\alpha)})$ $(j = 1, 2, \ldots, k)$. Il est appelé système de *Souslin* d'ensembles et quand E est nommable $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, il est appelé *nommable* $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Maintenant, pour un élément f de $\mathfrak{B}^{(\alpha)}$, posons $E_f = \bigcap_{k=1}^{\infty} E\, a_1, a_2, \ldots, a_k$, où $a_k = f(k)$ $(k = 1, 2, \ldots)$, et encore, $\Phi^{(\alpha)}_{A}(E) = \bigcup_{f \in \mathfrak{B}^{(\alpha)}} E_f$. Le *noyau* d'un système de Souslin $\{ E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \}$ $(a_j \in \mathfrak{N}^{(\alpha)}, j = 1, 2, \ldots, k)$ est l'ensemble ainsi défini et quand un ensemble est un noyau d'un système de Souslin qui est nommable $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, où $\beta < \alpha$ il est appelé *ensemble analytique* de type α. $\Phi^{(\alpha)}_{A}$ est appelée l'*opération de Souslin* de type α. Dès lors, on a le

THÉORÈME 2. — *Pour un ensemble* E *nommable* $(P^{(\beta)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *de* $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{H^{(\alpha)}}(y_1, y_2)$, *où* $\beta < \alpha$, *il existe un ensemble* G *nommable* $(P^{(\beta')}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *de* $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus U_{H^{(\alpha)}}(y)$, *où* $\beta' < \alpha$, *tel qu'on ait* $\Phi^{(\alpha)}_{A}\Phi^{(\alpha)}_{A}(E) = \Phi^{(\alpha)}_{A}(G)$.

24. Or, en désignant par $I^{(\alpha)}_{a_1 a_2, \ldots, a_k}$ l'ensemble de tous les éléments f de $\mathfrak{B}^{(\alpha)}$ tels qu'on ait $f(j) = a_j$ $(j = 1, 2, \ldots, k)$, posons

$$G_k = \bigcup_{\langle a_1 a_2, \ldots, a_k \rangle} E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \oplus I^{(\alpha)}_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \text{ et } G = \bigcap_{k=1}^{\infty} G_k.$$

Dès lors, on a $\Phi^{(\alpha)}_{A}(E) = P(\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p), G)$, d'où

THÉORÈME 3. — *Si le type* α *est isolé, tout ensemble analytique de type* α *est nommable* $(P^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *et inversement.*

25. Tout ensemble nommable $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ peut être appelé *ensemble projectif* de la classe P^n ou bien P_n et du type α. Dès lors, un ensemble analytique du type α, où α est isolé, est projectif de la classe P' et inversement.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3711.
(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 91, 1959.

(*Mathematical Institute, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

GÉOMÉTRIE. — *Sur un opérateur intégral transformant en lui-même l'espace harmonique.* Note (*) de M. **Paul Vincensini**, présentée par M. Paul Montel.

Par des considérations géométriques l'auteur établit l'existence d'un opérateur intégral transformant en lui-même l'espace harmonique et intervenant dans des recherches en cours sur la géométrie des surfaces harmoniques.

1. Dans une étude en cours sur la géométrie des surfaces harmoniques, j'ai été amené à introduire un opérateur intégral Ω, défini dans l'espace $\mathcal{H}$ des fonctions harmoniques, transformant $\mathcal{H}$ en lui-même et jouissant de propriétés d'invariance remarquables vis-à-vis de certaines figures envisagées dans $\mathcal{H}$. Je me propose, dans cette Note, d'indiquer les considérations géométriques qui m'ont conduit à la construction de l'opérateur Ω et d'en signaler quelques propriétés.

S étant une surface harmonique rapportée à un repère orthonormé $Oxyz$, définie par une fonction harmonique $z = z(x, y)$ [solution réelle de l'équation de Laplace $(\partial^2 z/\partial x^2) + (\partial^2 z/\partial y^2) = r + t = 0$], on sait que les projections orthogonales des asymptotiques de S sur le plan xOy (plan de base de S) forment un réseau orthogonal isotherme, tout réseau orthogonal isotherme du plan xOy étant d'ailleurs la projection des asymptotiques de ∞^2 surfaces harmoniques, obtenues (à une translation parallèle à Oz près) en ajoutant aux ordonnées de l'une quelconque d'entre elles celles d'un plan arbitraire issu de l'origine.

On sait également que tout réseau orthogonal isotherme du plan xOy peut être regardé comme la projection du réseau (*de niveau*) formé, sur une surface harmonique (et aussi sur sa conjuguée), par les lignes de niveau relatives au plan xOy et leurs trajectoires orthogonales.

De là résulte qu'il est possible d'associer les surfaces harmoniques par couples [S, Σ] de même plan de base (S pouvant être choisie arbitrairement dans un ensemble ∞^2 et Σ étant l'une ou l'autre de deux surfaces harmoniques conjuguées), de façon que, par projection cylindrique perpendiculaire au plan de base, le réseau asymptotique de l'une des deux surfaces d'un même couple, soit S, se transforme en le réseau de niveau de Σ.

2. On détermine $\Sigma(z_1)$ connaissant $S(z)$ en exprimant que l'équation différentielle des lignes de niveau de Σ $[(\partial z_1/\partial x)\,dx + (\partial z_1/\partial y)\,dy = 0]$ est celle de l'une des deux familles d'asymptotiques de S. On obtient alors pour z_1 l'équation

$$\left(\frac{\partial z_1}{\partial y}\right)^2 - 2\frac{s}{r}\frac{\partial z_1}{\partial x}\frac{\partial z_1}{\partial y} - \left(\frac{\partial z_1}{\partial x}\right)^2 = 0, \qquad \left(r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2},\ s = \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}\right),$$

et un procédé géométrique d'intégration, basé sur l'analyticité de la fonction s/r, montre qu'à la conjugaison près, la fonction analytique z_1 déterminant Σ est définie par

$$z_1 = \Omega(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \sqrt{\sqrt{\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}\right)^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}\right)^2}\, dx$$
$$+ \sqrt{\sqrt{\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}\right)^2} + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}\right)^2}\, dy.$$

Ω est un opérateur *défini dans l'espace harmonique* $\mathcal{H}$, transformant les éléments z de $\mathcal{H}$ en de nouveaux éléments z_1, et dont l'application répétée donne, à partir d'une fonction harmonique déterminée z, une suite en général infinie de fonctions harmoniques distinctes.

3. Parmi les figures de $\mathcal{H}$ à comportement remarquable vis-à-vis de la transformation Ω, il y a lieu de signaler les *cycles*, ensembles de ∞^1 fonctions harmoniques z_α définies à partir de deux fonctions harmoniques conjuguées z et z' par $z_\alpha = z \cos \alpha + z' \sin \alpha$, qui jouent un rôle important dans la géométrie des surfaces harmoniques [1].

L'opérateur Ω transforme les cycles en cycles, et (le cas banal des cycles issus des fonctions linéaires $z = ax + by + c$ étant écartés) un cycle $\mathcal{C}$ et son transformé $\mathcal{C}' = \Omega\mathcal{C}$ sont distincts et non sécants, exception faite pour les cycles issus des hélicoïdes minima réglés $[z = a \operatorname{arctg} (y/x)]$ que l'opération Ω laisse invariants, chaque fonction z_α du cycle étant transformée en la fonction harmonique conjuguée $z_{\alpha+(\pi/2)}$.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) P. VINCENSINI, *Bull. Sc. math.*, 2e série, 78, 1944, p. 60-72.

MÉCANIQUE. — *Sur les conditions pour que les parties réelles des racines d'un polynome à coefficients réels soient négatives.* Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Rappel des conditions de stabilité, où interviennent les parties paire et impaire du polynome. — 2. Forme de ces conditions quand l'une des deux parties est donnée. — 3. Linéarité de ces conditions; domaine de stabilité; point de vue dual. — 4. En utilisant l'homogénéité, on obtient pour domaine de stabilité l'intérieur d'un simplexe. — 5. Double décomposition du déterminant critique de Hurwitz.

1. E. J. Routh [1] a donné diverses formes aux conditions nécessaires et suffisantes (dites conditions de *stabilité*, eu égard à l'interprétation de ce problème en Mécanique et en Électricité) auxquelles doit satisfaire un polynome f de degré n à une indéterminée, à coefficients réels, pour que les parties réelles de ses n racines soient strictement négatives : un tel polynome est appelé [2] polynome de Hurwitz [3].

Posons $f(z) = h(z^2) + z\,g(z^2) = \sum a_i z^{n-i}$, où h est un polynome de degré m, et g un polynome de degré m (si $n = 2m+1$) ou $m-1$ (si $n = 2m$). Nous dirons [4] que h et g forment un *couple positif* de polynomes si : 1° leurs racines $u_1, \ldots, u_m$ et $u'_1, \ldots, u'_{m-1}$ (et u'_m pour n impair) sont toutes réelles et strictement négatives; 2° on a $u_i > u'_i$, et $u'_i > u_{i+1}$, chaque fois qu'une telle inégalité a une signification; 3° h et g ont même signe pour les valeurs positives de la variable. Alors [4], pour que f soit un polynome de Hurwitz, il faut et il suffit que les polynomes h et g forment un couple positif [5], [6].

2. Nous transformons la condition en nous donnant arbitrairement le polynome h ou g (à coefficients réels), assujetti seulement à avoir toutes ses racines strictement négatives, et écrivant à quelles conditions doit alors satisfaire l'autre polynome g ou h (elles dépendent effectivement du polynome donné pour $n > 2$), que nous considérerons comme élément d'un espace vectoriel E', de dimension $m'+1 = n-m$ (m' = degré de g), ou E, de dimension $m+1$; autrement dit on détermine alors dans cet espace le *domaine de stabilité* [7].

Voici les conditions dans E' (h donné) : $(-1)^{i-1} g(u_i)$ (pour chaque racine u_i de h) et (si n est impair) a_0 doivent avoir même signe que les coefficients de h.

Et dans E (g donné) : a_n, $(-1)^i h(u'_i)$ (pour chaque racine u'_i de g) et (si n est pair) a_0 doivent avoir même signe que les coefficients de g.

3. On a dans chaque cas à rendre positives, dans E' ou E, $m'+1$ ou $m+1$ *formes linéaires indépendantes*, qui constituent une *base de l'espace dual*. Le domaine de stabilité est donc l'*intérieur d'un angle polyèdre convexe saillant à $m'+1$ ou $m+1$ faces hyperplanes*, c'est-à-dire le lieu des combinaisons linéaires, à coefficients réels strictement positifs arbitraires,

de $m' + 1$ ou $m + 1$ éléments indépendants de E' ou E. On est ainsi conduit à énoncer les conditions sous la nouvelle forme suivante, où u désigne une indéterminée :

Pour h donné, $g(u)/h(u)$ doit être combinaison linéaire, à coefficients constants strictement positifs, des m fractions $(u - u_i)^{-1}$, et (si n est impair) de 1. Pour g donné, $h(u)/u\,g(u)$ doit être combinaison linéaire, à coefficients constants strictement positifs, des m' fractions $(u - u'_i)^{-1}$, de u^{-1}, et (si n est pair) de 1. [Conditions nécessaires (4) et suffisantes.]

4. Soit φ une forme linéaire définie dans E' ou E, et qui reste strictement positive, non seulement dans le domaine ci-dessus, mais aussi (dans un but pratique) sur sa frontière, à l'exception bien entendu de l'origine (où elle s'annule). En vertu de l'homogénéité, on pourra, à la place de g ou h, considérer $g/\varphi(g)$ ou $h/\varphi(h)$; le nouveau domaine de stabilité est alors *l'intérieur d'un simplexe*, dans un espace de dimension m' ou m. Par exemple, si h est donné, on pourra toujours prendre $\varphi(g) = a_{n-1}$ ou $-a_{n-1}$, suivant le signe de a_n, ou encore $\pm a_1$ pour n pair. Si g est donné et n impair, on pourra prendre $\varphi(h) = a_1$ ou $-a_1$, suivant le signe de a_0.

5. Soient B le coefficient du terme de plus haut degré de g, A celui de h. Le *résultant* R de h et g se définit classiquement ainsi :

$$R = A^{m'}B^{m}\prod (u_i - u'_j) = A^{m'}\prod_{i=1}^{m} g(u_i) = (-1)^{mm'}B^{m}\prod_{j=1}^{m'} h(u'_j),$$

où le premier $\prod$ s'étend aux mm' facteurs $u_i - u'_j$.

En exprimant R sous forme d'un déterminant de Sylvester, on a $R = (-1)^{m(m-1)/2}\Delta$, où Δ est le déterminant de la matrice carrée d'ordre $m + m' = n - 1$ dont l'élément de rangs i, j $(1 \leq i \leq n - 1,\ 1 \leq j \leq n - 1)$ est a_{2i-j} (en posant $a_p = 0$ pour $p < 0$ et pour $p > n$) : c'est le *déterminant critique* de Hurwitz (3).

On voit que, h ou g étant donné, R et Δ sont, dans E' ou E, des *produits de formes linéaires*, qui s'annulent sur celles des faces de l'angle polyèdre du n° 3 qui dépendent effectivement de h ou g (donc, *double décomposition*). La décomposition a été trouvée dans des cas particuliers par L. Couffignal (8) (pour $n \leq 8$, sans que les facteurs soient précisés) et W. J. Duncan (9) ($n = 6$).

Rappelons à ce propos la formule d'Orlando (10) :

$$\Delta = a_0^{n-1}\prod_{i<j}(-z_i - z_j),$$

où le produit $\prod$ est étendu aux $n(n-1)/2$ combinaisons de racines distinctes z_i, z_j de f; cette décomposition, bien que tout à fait distincte des précédentes, n'est cependant pas sans lien avec elles.

Des applications des résultats ci-dessus paraîtront dans une prochaine publication.

(1) E. J. Routh, *A treatise on the stability of a given state of motion*, London, 1877; id., *The advanced part of a treatise on the dynamics of a system of rigid bodies*, 2, London, 1892.

(2) F. R. Gantmacher, *Matrizenrechnung*, 2, Berlin, 1959, chap. 15 (exposé et références); *cf.* p. 172.

(3) A. Hurwitz, *Math. Ann.*, 46, 1895, p. 273-284.

(4) *Cf.* (2), p. 201-202.

(5) Exposé dans A. Talbot, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 56, 1960, p. 132-147.

(6) Démonstration de H. Cartan, avec énoncé un peu différent, dans Y. Rocard, *Revue Scientifique*, 80, 1942, p. 256.

(7) *Cf.* (2), p. 206.

(8) L. Couffignal, *Revue Scientifique*, 83, 1945, p. 195-210.

(9) W. J. Duncan, *J. Roy. Aéron. Soc.*, 58, 1954, p. 431-433.

(10) L. Orlando, *Math. Ann.*, 71, 1912, p. 233-245.

(*Institut Blaise Pascal, bâtiment H. Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la réponse optique d'un vernis photoextensométrique.* Note (*) de M. **Jean Sapaly**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une précédente Note [1] signalait une méthode de mesure des biréfringences dans laquelle un analyseur tournant avec une vitesse angulaire α laisse passer une intensité lumineuse $I' = \sin^2(\alpha t - \pi\Delta/\lambda)$. Une bascule d'Ecclès-Jordan donne le déphasage $\pi\Delta/\lambda$ par comparaison des instants du passage de I' par sa valeur moyenne avec les instants des tops d'un train de référence piloté par l'analyseur tournant.

Nous avons utilisé notre appareillage à la mesure de la différence $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ des allongements principaux d'une bague d'araldite adhérente à la surface d'un arbre sollicité en torsion à l'aide de poids P accrochés à l'extrémité d'un bras de levier L.

Nous avons constaté les phénomènes suivants :

1° Dès qu'on accroche un poids P, c'est-à-dire à l'instant où l'on impose une déformation $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ à la surface de l'arbre, le courant moyen I de la bascule, c'est-à-dire encore la biréfringence, prend une certaine valeur instantanée maximale puis décroît lentement de quelques centièmes pour se stabiliser au bout de quelques minutes; de même, à la décharge, I prend une valeur instantanée minimale puis croît lentement pour revenir en quelques minutes à sa valeur initiale (*fig.* 1).

2° *Pour une épaisseur donnée du vernis photoextensométrique*, la différence entre la valeur instantanée et la valeur finale de I croît avec la différence des allongements principaux; il en est de même du temps nécessaire à la relaxation.

3° Si nous portons sur un même graphique (*fig.* 2) les points correspondant aux valeurs instantanées I_i et finales I_r en fonction de P ou de $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, nous obtenons deux droites d'étalonnage concourantes à l'origine, et dont les pentes présentent une différence relative de l'ordre de 5 %.

4° Une série de mesures analogues sur des bagues d'épaisseurs différentes nous a permis de constater un phénomène d'allure identique mais *pratiquement de même ampleur.*

Ainsi la biréfringence des substances photoextensométriques présente un phénomène de relaxation tout à fait analogue à celui que présente la contrainte à déformation imposée dans un solide viscoélastique, résultat à prévoir en raison de la constitution de ces substances.

Ajoutons que des mesures effectuées à la surface de la pièce en étude et à la surface du vernis à l'aide de jauges à fil résistant ont montré que la différence des allongements principaux est la même quelle que soit l'épaisseur du vernis entre 0,5 et 3 mm.

La couche d'araldite se comporte donc comme un modèle photoélastique qui serait soumis, dans toute son épaisseur, aux mêmes déformations que la surface de la pièce en étude et posséderait le même nombre de

Poisson. D'autre part le vernis est, en réalité, son propre dynamomètre. Il ne peut donc servir d'extensomètre pour la pièce à laquelle il adhère que si la biréfringence instantanée et la biréfringence « relaxée » sont proportionnelles à la différence des allongements principaux; or c'est ce qui résulte de la figure 2.

Fig. 1.

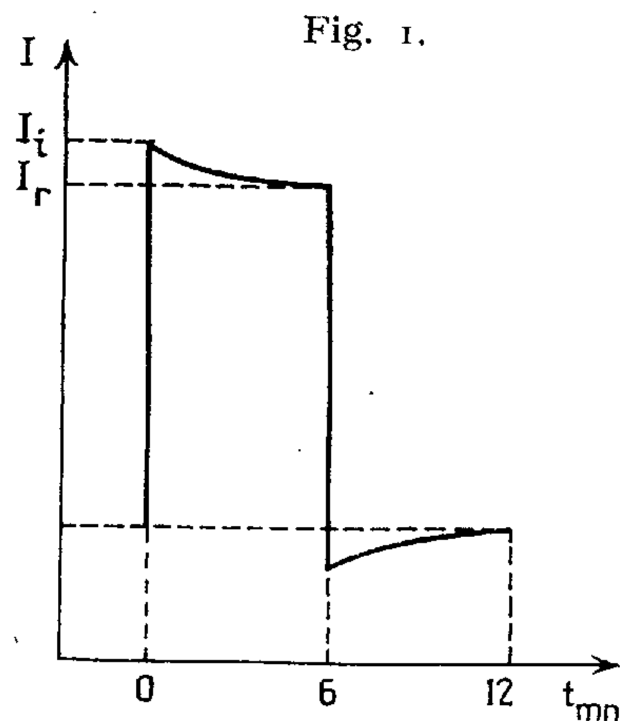
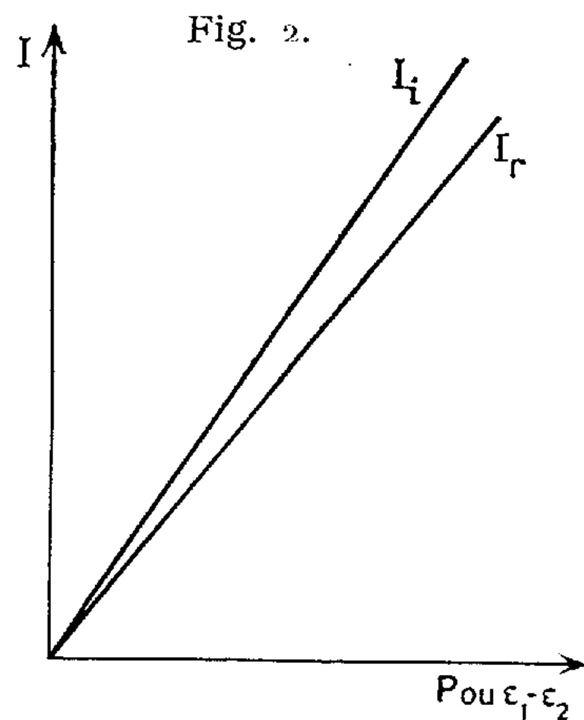


Fig. 2.



La courbe de la figure 1 peut se représenter par l'équation

$$I(t) = I_r(1 + a e^{-bt}),$$

avec une précision de quelques centièmes. La théorie classique de Boltzman sur les déformations retardées montre alors qu'à la déformation imposée

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0(1 + \rho \sin \omega t),$$

le vernis fournit la réponse

$$I(t) = K\varepsilon_0[1 + \rho A \sin(\omega t + \varphi)]$$

avec, a et b étant petits dans le cas du vernis utilisé,

$$A = 1 + a, \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{ab}{\omega}.$$

La formule $\Delta = 2\, C_\varepsilon\, e(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ reste donc valable à condition d'y introduire, suivant le cas étudié, la valeur de C_ε correspondant aux valeurs instantanées ou relaxées de la biréfringence.

En régime périodique, la biréfringence traduira les variations de $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ avec une modification d'amplitude (de l'ordre de 5 % dans le cas du vernis utilisé) et une modification de phase, cette dernière étant négligeable dès que la fréquence dépasse 1 Hz : c'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Dans ces conditions, il nous semble possible d'affirmer que la méthode du vernis photoextensométrique pourra fournir d'excellents résultats moyennant certaines précautions et des recherches plus approfondies sur la relation biréfringence-allongement des substances utilisées comme vernis.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 287.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement turbulent des fluides.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans la description de l'écoulement turbulent bidimensionnel et permanent en moyenne d'un fluide incompressible, la contrainte tangentielle que ce dernier exerce sur une surface fictive normale à la direction Oy, du fait de la turbulence macroscopique, est posée égale à

$$\tau_t = \rho \nu_t \frac{du}{dy}.$$

La signification du coefficient de viscosité par turbulence ν_t (eddy viscosity en anglais) est difficilement perceptible si bien que l'équation précédente nécessite une longue justification. On admettra ici la validité de l'écriture et l'on montrera que dans un champ non uniforme de turbulence, ν_t est une fonction de point qui est liée à l'intensité de turbulence.

L'anémomètre à fil chaud permet l'étude locale de l'écoulement à l'échelle des tourbillons et entre autres renseignements il fournit la valeur de la moyenne quadratique $\overline{\varphi'^2}$ de la vitesse d'agitation de ces tourbillons selon la direction des y. Laufer [1] a déterminé expérimentalement la variation du rapport $J = \sqrt{\overline{\varphi'^2}}/u_*$ (u_*, vitesse de frottement) dans la section droite d'un tube. Klebanoff [2] a effectué des mesures semblables dans la couche-limite turbulente développée sur une plaque plane sans incidence. Schubauer [3] a montré que les résultats de ces deux auteurs sont superposables, lorsque les régimes de vitesse sont suffisamment élevés : les courbes de variation de J en fonction de y/r (y, distance à la paroi; r, rayon du tube ou épaisseur de la couche-limite) sont très peu différentes et indépendantes du régime des vitesses. La courbe $J(y/r)$ représentée sur la figure 1, montre un maximum à $y/r = 0,15$ et possède une tangente horizontale pour $y/r = 1$, il ne semble pas certain que la valeur de J à la paroi soit nulle et l'hypothèse sera faite d'une valeur J_0 égale à celle atteinte sur l'axe du tube ou à la frontière de la couche-limite, si bien qu'on puisse imaginer la superposition d'un champ de turbulence uniforme J_0 et d'un champ $J' = J - J_0$ variable dans la section.

Dans une étude de la diffusion en milieu non homogène, Bory [4] a montré qu'à un gradient selon y du coefficient ν_t, est nécessairement liée une densité de flux de diffusion $d\nu_t/dy$ dans cette direction et que la condition d'un fluide à masse spécifique constante exige l'existence d'un flux adverse de même intensité. On supposera ici que ce flux adverse est assuré par la vitesse efficace d'agitation macroscopique correspondant à J', soit $u_* J'$. Ainsi dans une section droite le coefficient ν_t et l'intensité de turbulence J' prennent en chaque point des valeurs telles que leurs effets

sur la migration de matière s'annulent : $d\nu_t/dy = u_* J'$. L'intégration de cette relation donne

$$(1)\qquad \frac{\nu_t}{u_* r} = \int_0^{\frac{y}{r}} J' \, d\left(\frac{y}{r}\right).$$

La variation $J'(y/r)$ étant connue on déduit celle de ν_t dans la section droite et la figure 1 donne la courbe correspondante à ν_t/ν_{t_0}, ν_{t_0} étant la valeur sur l'axe $\nu_{t_0} = 0{,}16\, u_* r$. Sur la même figure sont portés les

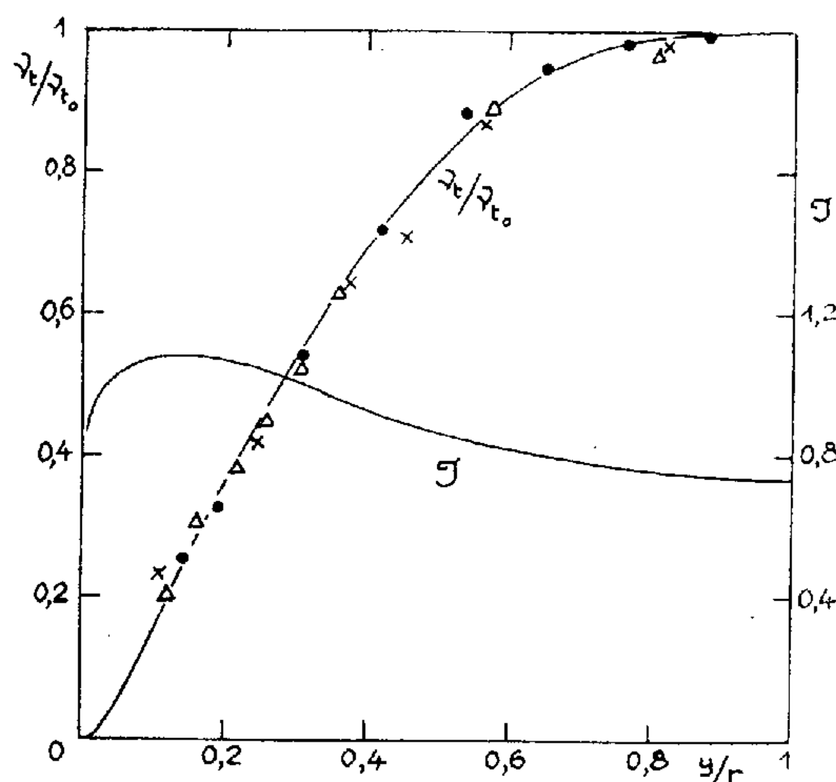


Fig. 1.

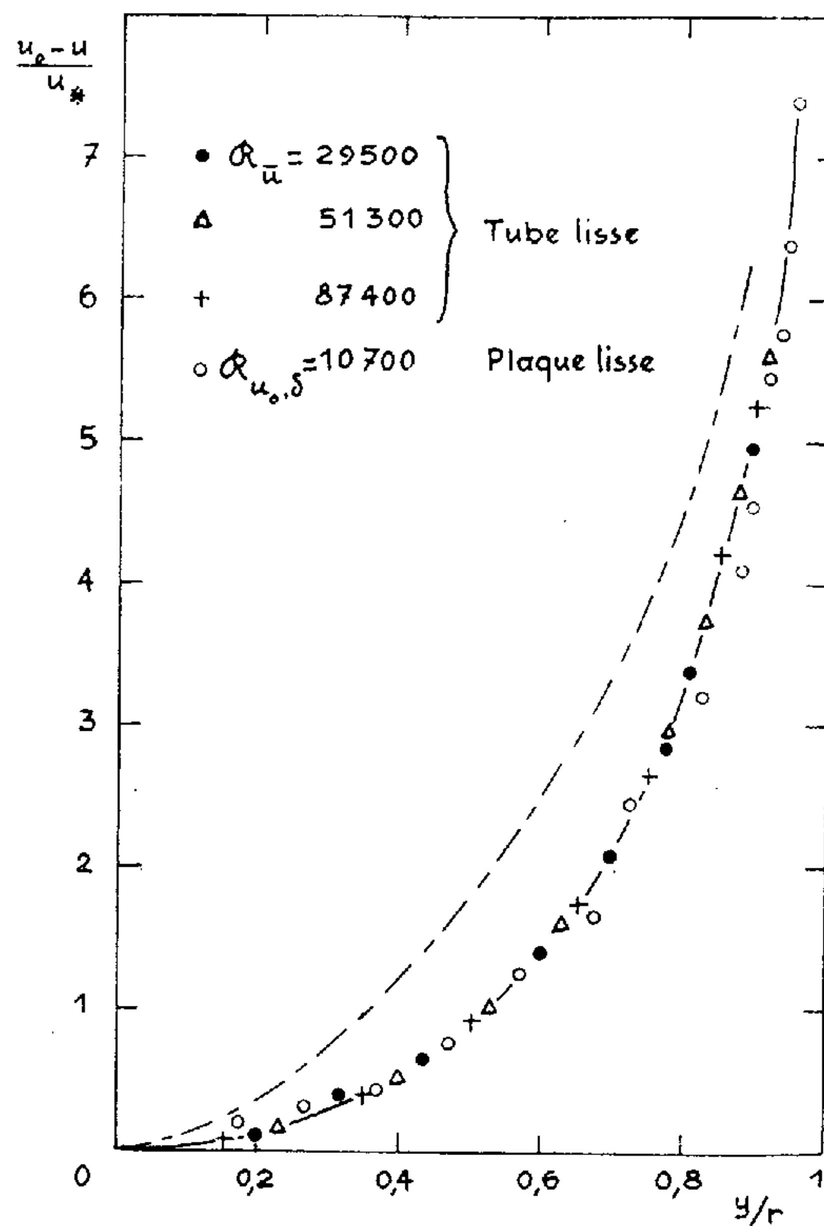


Fig. 2.

points expérimentaux obtenus dans le cas d'un écoulement turbulent dans un tube pour différents nombres de Reynolds (5) et l'on peut observer un accord satisfaisant. La courbe présente au voisinage de la paroi une portion parabolique à tangente horizontale à l'origine, en accord avec les conclusions de Van Driest (6) et Hinze (7).

Il a été proposé un profil des vitesses dans la section droite d'un tube lisse en supposant que la variation du coefficient de viscosité par turbulence était telle que (8)

$$(2)\qquad \frac{\nu_t}{\nu_{t_0}} = 1 - \left(\frac{y'}{r}\right)^2 \quad \text{avec} \quad y' = r - y.$$

Une telle hypothèse (conduisant à un écart à l'expérience inférieur à 6 % si l'on excepte la portion de courbe qui correspond à 0,85 ($y'/r < 1$)

conservée ici en prenant pour ν_{t_0} la valeur précédente et en désignant par u_0 la vitesse sur l'axe, donne

$$\frac{u_0 - u}{u_*} = 3,125\,\mathrm{L}_n \left\{ \frac{1 + 0,16\dfrac{u_* r}{\nu}}{1 + 0,16\dfrac{u_* r}{\nu}\left[1 - \left(\dfrac{y'}{r}\right)^2\right]} \right\}.$$

Cette équation prend la forme plus simple

$$(3) \qquad \frac{u_0 - u}{u_*} = 3,125\,\mathrm{L}_n \left[1 - \left(\frac{y'}{r}\right)^2\right]^{-1},$$

lorsque y'/r n'est pas trop proche de l'unité, mais une discussion montre que dans la plupart des cas industriels, ce rapport peut atteindre 0,95. La figure 2 illustre l'accord de la relation (3) avec les résultats obtenus dans le cas de mesures dans un tuyau ([5]) ou sur une plaque lisse sans incidence ni gradient de pression ([9]). La courbe en trait mixte admettant une tangente de pente unitaire à l'origine rappelle la loi proposée par Nikuradse.

(*) Séance du 19 juin 1961.
([1]) LAUFER, *Naca Report* 1174, 1954.
([2]) KLEBANOFF, *Naca Report* 1247, 1955.
([3]) SCHUBAUER, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 188.
([4]) BORY, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 313.
([5]) GOSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 552.
([6]) VAN DRIEST, *J. aéro. Sc.*, 1956, p. 1007.
([7]) HINZE, *Turbulence*, Mc Graw Hill, 1959, p. 526.
([8]) GOSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2725.
([9]) BRUN et BRUNELLO, *Génie chimique*, 74, 1955, p. 65.

(*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les caractéristiques fondamentales de la propagation des ondes dans les milieux réactifs.* Note (*) de MM. **Antoni K. Oppenheim** et **Raul A. Stern**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. L'étude des écoulements instationnaires est considérablement facilitée en les considérant en tant que phénomène d'interaction d'ondes, comme on le fait en utilisant la méthode des caractéristiques ([1]).

Dans beaucoup de cas, il suffit de pouvoir déterminer uniquement les effets des interactions entre ondes d'amplitude finie sans en suivre le détail ([2]).

Une onde est alors considérée comme une tranche qui se propage dans le milieu réactif et à travers laquelle un changement d'état et de composition a lieu. Si l'épaisseur de la tranche est variable, l'onde est « non permanente »; si elle est constante, l'onde est « permanente ». L'évolution qui se produit à l'intérieur de l'onde est régie par les conditions de compatibilité dynamique, c'est-à-dire par les restrictions qu'imposent les principes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Pour analyser les problèmes d'interaction, ces conditions sont exprimées sous la forme de deux caractéristiques fondamentales : 1° la célérité de propagation en tant que fonction des paramètres d'état; 2° la « relation d'invariance » qui lie les états stationnaires de part et d'autre de l'onde au changement correspondant de la vitesse des particules.

La suite des opérations permettant de déterminer ces caractéristiques dans le cas des ondes planes, présenté ici, constitue en fait une généralisation de la méthode de Riemann ([3]) en étendant celle-ci aux ondes non permanentes, comme l'ont fait Hugoniot ([4]) et Hadamard ([5]) dans le cas des ondes permanentes.

2. Les équations de conservation sont exprimées, dans ce but, sous la forme homogène

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_i}{\partial x} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{1}$$

où le temps t et la coordonnée d'espace x sont les variables indépendantes. Afin qu'une relation d'invariance entre les variables d'état existe, les équations (1) doivent être « quasi linéaires », c'est-à-dire Φ et Ψ doivent être seulement fonction des variables dépendantes, y_j. Comme le nombre des variables doit être égal au nombre des équations i, il faut adjoindre $(j - i)$ équations d'état algébriques.

Par exemple, dans le cas d'un écoulement unidimensionnel, d'après les équations de continuité, de la quantité de mouvement et d'énergie

$$(2)\qquad \Phi = \rho \quad \text{et} \quad \Psi_1 = \rho u,$$

$$(3)\qquad \Phi_2 = \rho u \quad \text{et} \quad \Psi_2 = \rho u^2 + \sigma,$$

$$(4)\qquad \Phi_3 = \rho\left(e + \frac{u^2}{2}\right) \quad \text{et} \quad \Psi_3 = \rho u\left(e + \frac{u^2}{2} + \frac{\sigma}{\rho} - q\right),$$

où ρ est la densité et u la vitesse des particules, σ la composante normale du tenseur d'effort, e l'énergie interne spécifique et q la chaleur libérée par unité de masse. Les trois équations (1) obtenues à partir de (2), (3) et (4) sont alors données en fonction des quatre variables dépendantes ρ, u, σ et e. Pour compléter le système, on doit donc tenir compte de l'équation d'état $e = e(\rho, \sigma)$. En outre, pour que le système soit quasi linéaire, il faut que la chaleur q soit fonction seulement des variables dépendantes, comme cela est d'ailleurs le cas lorsque le milieu est le siège de réactions chimiques.

Si, en particulier, le système est conservatif, $\sigma = p$ (p étant la pression thermodynamique), $q = 0$ et l'entropie spécifique, s, est conservée le long de la trajectoire des particules; à la place de (4) nous avons alors

$$(5)\qquad \Phi_3 = \rho S \quad \text{et} \quad \Psi_3 = \rho u S$$

et, avec la relation d'état $s = s(\rho, p)$, le système d'équations (2), (3), (5) est complet.

3. Les équations de conservation (1) sont transformées par l'emploi des multiplicateurs indéterminés. A cause du caractère « quasi linéaire » de ces équations, on peut les écrire d'abord sous la forme tensorielle

$$(6)\qquad \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial x} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3;\ j = 1, 2, 3).$$

En multipliant chaque équation (6) par un multiplicateur λ_i et en les ajoutant, on aboutit à

$$(7)\qquad \lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial t} + \lambda_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial x} = 0.$$

Or, la célérité de propagation de l'onde est introduite par une fonction (x, t) telle que

$$(8)\qquad \frac{\partial y_j}{\partial t} + \omega \frac{\partial y_j}{\partial x} = \frac{dy_j}{dt}.$$

En multipliant chaque équation (8) par $\lambda_i(\partial \Phi_i/\partial y_j)$, en les ajoutant et en utilisant l'équivalence des résultats de l'équation (8), on obtient les conditions suivantes :

$$(9)\qquad \lambda_i\left(\omega \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} - \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\right) = 0,$$

$$(10)\qquad \lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{dy_j}{dt} = 0$$

qui doivent être satisfaites pour toutes les combinaisons des λ_{ij}. Pour le groupe d'équations (9), ceci n'est possible que si

$$\text{Dét}\left(\omega\frac{\partial\Phi_i}{\partial y_j}-\frac{\partial\Psi_i}{\partial y_j}\right)=0. \tag{11}$$

En prenant (10) avec deux équations quelconques du groupe (9), la première et la troisième par exemple, on aboutit, de la même façon, à

$$\text{Dét}\begin{pmatrix}\dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_j}dy_j\\ \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_1}\omega-\dfrac{\partial\Psi_i}{\partial y_1}\\ \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_3}\omega-\dfrac{\partial\Psi_i}{\partial y_3}\end{pmatrix}=0. \tag{12}$$

Les équations (11) et (12) représentent, sous la forme différentielle, les deux caractéristiques fondamentales de l'onde : l'expression de la célérité de propagation et la relation d'invariance. On notera qu'en appliquant les formules (11) et (12) au cas élémentaire, décrit par les expressions (2), (3) et (5), on obtient $\omega=u$, $u\pm a$, où $a=\sqrt{\partial p/\partial\rho}$, et

$$du=\pm\frac{a}{\rho}d\rho\pm\frac{1}{\rho a}\frac{\partial p}{\partial s}ds. \tag{13}$$

Lorsque l'écoulement est partout isentropique ($ds=0$), l'équation (13) donne l'expression bien connue d'invariance de Riemann.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. von Mises, *Mathematical Theory of Compressible Fluid Flows* complété par H. Geiriger et G. S. S. Ludford, Academic Press, New-York, 1958.

(2) A. K. Oppenheim et R. A. Stern, *VIIth Symposium on Combustion*, Butherworths, London, 1959, p. 62.

(3) B. Riemann, *Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 8, 1859, p. 43.

(4) H. Hugoniot, *J. Éc. Polytech.*, 57, 1889, p. 1 et 58, 1890, p. 1.

(5) J. Hadamard, *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique*, Hermann, Paris, 1903.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le bruit provoqué au sol par le vol des avions supersoniques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Avec les notations usuelles, les équations du mouvement d'un fluide parfait, compressible, soumis à l'action de sources de masses, de forces, de sources d'énergie, réparties avec les intensités respectives ρM, $\rho \mathbf{F}$, ρE par unité de volume sont

$$(1)\quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla . \mathbf{V} = \rho M; \qquad \rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} + \nabla p + \rho g \mathbf{k} = \rho \mathbf{F}; \qquad \frac{Ds}{Dt} = T^{-1} E - (\gamma - 1) C_v M;$$

$g\mathbf{k}$ caractérisant l'accélération de la pesanteur, et D/Dt désignant la dérivée particulaire. Après quelques manipulations, il peut être établi, comme conséquence des équations (1), que l'évolution de la pression est régie par l'équation suivante :

$$(2)\quad \mathcal{L}(p) \equiv \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + 2\mathbf{V}.\nabla \frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{VV} - a^2 \mathbf{I}) : \nabla\nabla p - (C_v^{-1} \rho^{-1} p \nabla s + g\mathbf{k}) . \nabla p$$
$$= (\nabla \mathbf{V}) : (\nabla \mathbf{V})^* + \left(p^{-1} \frac{Dp}{Dt}\right)^2 - \rho \mathbf{F} . \nabla p + \rho a^2 \left\{ \frac{D}{Dt} (\gamma^{-1} M + C_p^{-1} T^{-1} E) - \nabla . \mathbf{F} \right\},$$

en désignant par $\mathbf{I}$ le tenseur unité et par $(\nabla \mathbf{V})^*$ le tenseur transposé du tenseur $\nabla \mathbf{V}$. Si l'atmosphère non perturbée, sans vent, est caractérisée par l'indice o, la forme linéarisée de cette équation est $(\bar{p} = p - p_0)$:

$$(3)\quad \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial t^2} - a_0^2 \Delta \bar{p} - (C_v^{-1} \rho_0^{-1} p_0 \nabla s_0 + g\mathbf{k}) . \nabla \bar{p} = \rho_0 a_0^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\gamma^{-1} M + C_p^{-1} T_0^{-1} E) - \nabla . \mathbf{F} \right\}.$$

2. Le passage d'un avion, schématisé par une aile très mince et par un fuselage très élancé, perturbe l'atmosphère. L'aile est caractérisée par la loi des épaisseurs $h(\mathbf{Q}_A, t)$ et la loi de portance $\varpi^{(A)}(\mathbf{Q}_A, t)\, \mathbf{N}(t)$. Le vecteur unitaire $\mathbf{N}$ est normal à la forme en plan dont $\mathbf{Q}_A$ est le point générique. Le fuselage, dont l'axe a pour point générique $\mathbf{Q}_F$, est de même caractérisé par la loi des aires $S(\mathbf{Q}_F, t)$ et la loi des efforts $\boldsymbol{\varpi}^{(F)}(\mathbf{Q}_F, t)$. Soient respectivement δ_A et δ_F les mesures de Dirac portées par la forme en plan de l'aile et par l'axe du fuselage; la recherche des petites perturbations de pression provoquées par le vol de l'avion revient à résoudre l'équation (3), avec les conditions de Cauchy traduisant l'absence de perturbation à une époque éloignée dans le passé, et avec

$$(4)\qquad f = f^{(A)} \delta_A + f^{(F)} \delta_F; \qquad f = M,\ \mathbf{F},\ \text{ou}\ E.$$

En revanche l'étude du bruit provoqué au sol par le vol supersonique ne relève pas de la théorie linéaire parce que les effets non linéaires cumulés déforment la solution linéaire qui n'est valable que dans le voisinage de l'avion. Toutefois, si la réflexion des ondes sonores sur les ondes de choc

est négligée, il résulte des considérations précédentes que la déformation de la solution linéaire par les effets non linéaires est décrite par l'équation

$$(5)\quad \begin{cases} \mathcal{L}(\overline{p}) = \rho_0 \alpha_0^2 \mathfrak{T} + \mathbf{\Pi}; \qquad \mathfrak{T} = \mathfrak{T}^{(A)} + \mathfrak{T}^{(F)}; \qquad \mathbf{\Pi} = (\nabla \mathbf{V}) : (\nabla \mathbf{V})^\star + \left(p^{-1} \dfrac{D\overline{p}}{Dt}\right)^2 + \mathbf{\Pi}_1; \\ \mathfrak{T}^{(A,F)} = \dfrac{\partial}{\partial t}\{(\gamma^{-1} M^{(A,F)} + C_p^{-1} T_0^{-1} E^{(A,F)})\, \delta_{A,F}\} - \nabla . (\mathbf{F}^{(A,F)} \delta^{A,F}); \\ \mathbf{\Pi}_1 = (a^2 - a_0^2)\, \mathbf{kk} : \nabla\nabla \overline{p} + (C_\nu^{-1} \rho^{-1} p\, \mathbf{k}.\nabla s - C_\nu^{-1} \rho_0^{-1} p_0 \mathbf{k}.\nabla p_0)\, \mathbf{k}.\nabla s_0; \end{cases}$$

avec les mêmes conditions de Cauchy que précédemment. Le terme $\rho_0 a_0^2 \mathfrak{T}$ représente une émission sonore continue par des sources localisées sur le squelette de l'avion, et l'indice o est relatif aux conditions locales existant dans l'atmosphère non perturbée, lors du passage de ce dernier. Entre M et E il y a une relation, et l'on trouve que

$$(6)\qquad \gamma^{-1} M + C_p^{-1} T_0^{-1} E = M,$$

de sorte qu'il suffit d'expliciter $M^{(A)}$, $M^{(F)}$, $\mathbf{F}^{(A)}$ et $\mathbf{F}^{(F)}$. Si $\mathbf{U}_0^{(A)}(\mathbf{Q}_A, t)$ est la vitesse du point $\mathbf{Q}_A$, on a

$$(7)\qquad M^{(A)} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{U}_0^{(A)}.\nabla_{Q_A}\right) h; \qquad \rho_0 \mathbf{F}^{(A)} = -\varpi^{(A)} \mathbf{N}.$$

Le fuselage étant très élancé, l'aile est supposée prolongée par continuité à son intérieur, mais si l'épaisseur $h_c(\mathbf{Q}_F, t)$ de la tranche centrale n'est pas négligeable relativement au diamètre D de la section du fuselage par le squelette de l'aile, il faut en tenir compte et il vient

$$(8)\qquad M^{(F)} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{U}_0^{(F)}.\nabla_{Q_F}\right)(S - D h_c); \qquad \rho_0 \mathbf{F}^{(F)} = -\varpi^{(F)}.$$

3. Le second membre de l'équation (5) est ainsi explicité et la perturbation de pression $\overline{p}$ peut être représentée en termes de la solution fondamentale de l'équation $\mathcal{L}(\overline{p}) = 0$. Il y a avantage, pour l'étude ultérieure des effets de distorsion, à donner à (5) une forme quadridimensionnelle invariante, autorisant tous changements de coordonnées, de manière à mettre en œuvre une technique de perturbations grâce à laquelle la déformation des rayons de propagation est prise en compte, conformément à la technique générale de Lighthill (1). La considération simultanée d'un point de l'espace $\mathbf{M}$ et d'un instant t sera dite constituer un événement $\mathfrak{M} = (\mathbf{M}, t)$ interprété en termes d'espace et de temps. Soit x^α ($\alpha = 0, 1, 2, 3$) un système de coordonnées arbitraire dans l'espace quadridimensionnel des événements, structuré par la métrique riemannienne

$$(9)\qquad g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = g^{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta = (d\mathfrak{M}, d\mathfrak{M}) = dt^2 - a^{-2} (d\mathbf{M} - \mathbf{V}\, dt)^2;$$

on désigne par $\Box p$ le vecteur quadridimensionnel de composantes covariantes $\partial p / \partial x^\alpha$ et de composantes contrevariantes $g^{\alpha\beta}(\partial p / \partial x^\beta)$ et, si $\mathfrak{A}$ est un autre vecteur quadridimensionnel de composantes $\mathcal{A}^\alpha$ et $\mathcal{A}_\alpha$, on pose

$$(\Box, \Box \overline{p}) = |g|^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\left(|g|^{\frac{1}{2}} g^{\alpha\beta} \frac{\partial \overline{p}}{\partial x^\beta}\right) \qquad \text{et} \qquad (\mathfrak{A}, \Box \overline{p}) = \mathcal{A}^\alpha \frac{\partial \overline{p}}{\partial x^\alpha},$$

g désignant le déterminant des $g_{\alpha\beta}$. L'équation du problème sous forme invariante est alors

$$(10) \qquad \mathcal{L}(\bar{p}) \equiv (\square, \square\bar{p}) + (\mathfrak{A}, \square\bar{p}) = \rho_0 a_0^2 \mathfrak{T} + \mathbf{\Pi},$$

avec

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2, \qquad \mathfrak{A}_1^\alpha = -|g|^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\beta}\left(|g|^{\frac{1}{2}} g^{\alpha\beta}\right) \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{A}_2 = \{-(C_\nu^{-1}\rho^{-1} p \nabla s + g\mathbf{k}), 0\},$$

en termes d'espace et de temps. Soit alors $\mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M})$, avec λ complexe, la paramétrix de M. Riesz (²) qui se réduit à la solution fondamentale pour $\lambda = 0$; la perturbation de pression est représentée par la formule

$$\bar{p}(\mathfrak{M}) = \underset{\lambda=0}{\text{Prol}} \iiiint \mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) \{(\rho_0 \alpha_0^2 \mathfrak{T} + \Pi)(\mathfrak{X})\} |g(\mathfrak{X})|^{\frac{1}{2}} d\mathfrak{X},$$

qui devient une formule de solution en approximation linéaire, et qui sert de point de départ pour l'étude du bruit par la technique de perturbations précédemment évoquée.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(¹) *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 1179.

(²) *Acta Math.*, 81, 1949, p. 1.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur la détermination dans les souffleries supersoniques à rafales du coefficient local de transfert de chaleur et de la température athermane locale à la surface d'un obstacle maintenu à température constante.* Note de MM. **Jacques Valensi** et **Marcel Behar**, présentée par M. Maurice Roy.

La détermination du coefficient de transfert local exige deux mesures : celle de la température athermane T_a et celle de la densité de flux q. La mesure de T_a peut être effectuée avec une très bonne précision par la méthode calorimétrique déjà décrite ici dans une Note précédente [1] et qui utilise un modèle moulé en matière isolante, à la surface duquel on a inséré des pastilles métalliques aux points où l'on désire effectuer la mesure. Si la matière plastique peut être considérée comme un isolant parfait, la densité de flux de chaleur reçue par l'une quelconque des pastilles à l'instant initial t_i admet l'expression

$$q = \rho c l \left(\frac{dT_s}{dt}\right)_{t=t_i}, \tag{1}$$

où ρ, c, l, T_s désignent respectivement la densité, la chaleur spécifique, l'épaisseur et la température de la pastille et t le temps.

Mais si, dès le début de la rafale, la surface du modèle tend à prendre rapidement la température athermane, il n'en n'est pas de même des pastilles dont la température ne s'en approche que lentement; des échanges de chaleur s'établissent donc entre pastille et isolant. Le calcul montre cependant que le sens de ces échanges s'inverse en profondeur, de sorte qu'il est possible en adoptant un rapport convenable de la surface latérale des pastilles à la surface de la face inférieure, de compenser la chaleur reçue par les pastilles à travers les parois latérales, par la chaleur perdue par la face inférieure. Ceci dit, il semblerait *a priori* qu'en faisant varier la température initiale du modèle on pourrait, par la méthode décrite précédemment [1], obtenir la valeur T_a ainsi que celle de q pour une température pariétale uniforme.

L'expérience et la théorie montrent que la mesure de T_a peut être ainsi effectuée avec une grande précision. Il n'en n'est pas de même pour le coefficient de transfert, sauf au bord d'attaque pour une paroi plane, ou au point d'arrêt pour un corps à pointe émoussée. En effet, pratiquement, la tangente aux enregistrements de la température des pastilles touche la courbe le long d'un arc, auquel correspond un intervalle de temps fini, postérieur à l'instant initial. Dans cet intervalle la température pariétale locale de la matière isolante que nous désignerons par T_{is} prend une valeur

intermédiaire entre T_i (température initiale) et T_a, tandis que la température de la pastille demeure très voisine de T_i. Le h local qu'on mesure n'est donc pas, sauf à l'origine de la couche limite, comme il a été dit plus haut, égal au coefficient de transfert local pour une température pariétale uniforme. Il peut même en différer considérablement comme on peut le voir aisément, au moins dans des cas simples d'écoulements bidimensionnels (²), (³).

Il est donc nécessaire pour mesurer $h_{(T\ \text{uniforme})}$, de procéder à des mesures complémentaires. On peut réaliser celles-ci très simplement en constituant un modèle massif en laiton, à la surface duquel on aura pratiqué des alvéoles capables de recevoir de la matière plastique isolante, sur laquelle on sertira de la façon habituelle, des pastilles métalliques. Celles-ci

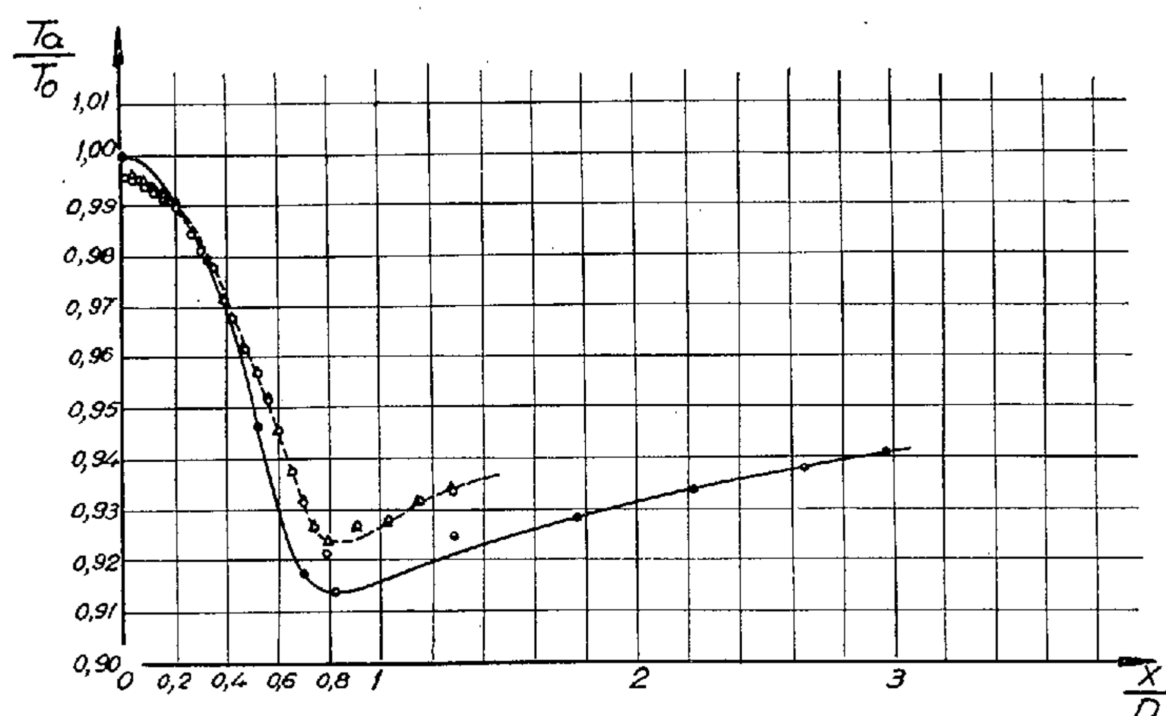


Fig. 1. — Hémisphère cylindre.
Stine et Wanlass : $M_\infty = 1,97$; ○ $Re_D = 1,73 \cdot 10^6$; △ $Re_D = 2,28 \cdot 10^6$.
Valensi et Béhar : $M_\infty = 3,88$; ● $Re_D = 1,66 \cdot 10^5$.

se trouveront en surface, isolées de la paroi métallique par une couronne d'isolant, de très faible largeur. On complétera le dispositif en insérant un thermocouple dans le modèle.

Il est alors suffisant de procéder à une seule rafale, en ayant soin de laisser le modèle et les pastilles à la température de la salle, qui est toujours supérieure à T_0, dans le cas des souffleries froides, ou très inférieure à T_0, dans le cas des souffleries chaudes.

Les figures 1 et 2 concernent, à titre d'exemple d'application de la méthode, les résultats obtenus relatifs à une maquette hémisphère-cylindre, placée dans l'axe de la buse $M = 3,88$, d'une soufflerie à rafales. On a représenté sur les mêmes figures, pour permettre la comparaison, les résultats découlant d'essais effectués par Stine et Wanlass (⁴), dans une soufflerie continue à $M = 1,97$, par une méthode beaucoup plus élaborée.

La figure 1 représente la distribution de T_a/T_0 en fonction de l'abscisse curviligne réduite x/D, où D représente le diamètre commun de l'hémisphère et du corps cylindrique. On notera que les deux courbes comparées sont très voisines l'une de l'autre pour x/D faible, et divergent ensuite pour x/D croissant (influence du nombre de Mach).

On notera dans la figure 2 relative au coefficient

$$\mathrm{Nu}\,(\mathrm{Re}_x)^{-\frac{1}{2}} = \frac{hx}{k}\left(\frac{\mathrm{U}x}{\nu}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

et où l'on a représenté outre les deux courbes expérimentales, la courbe théorique selon Stine et Wanlass, que les points expérimentaux des deux

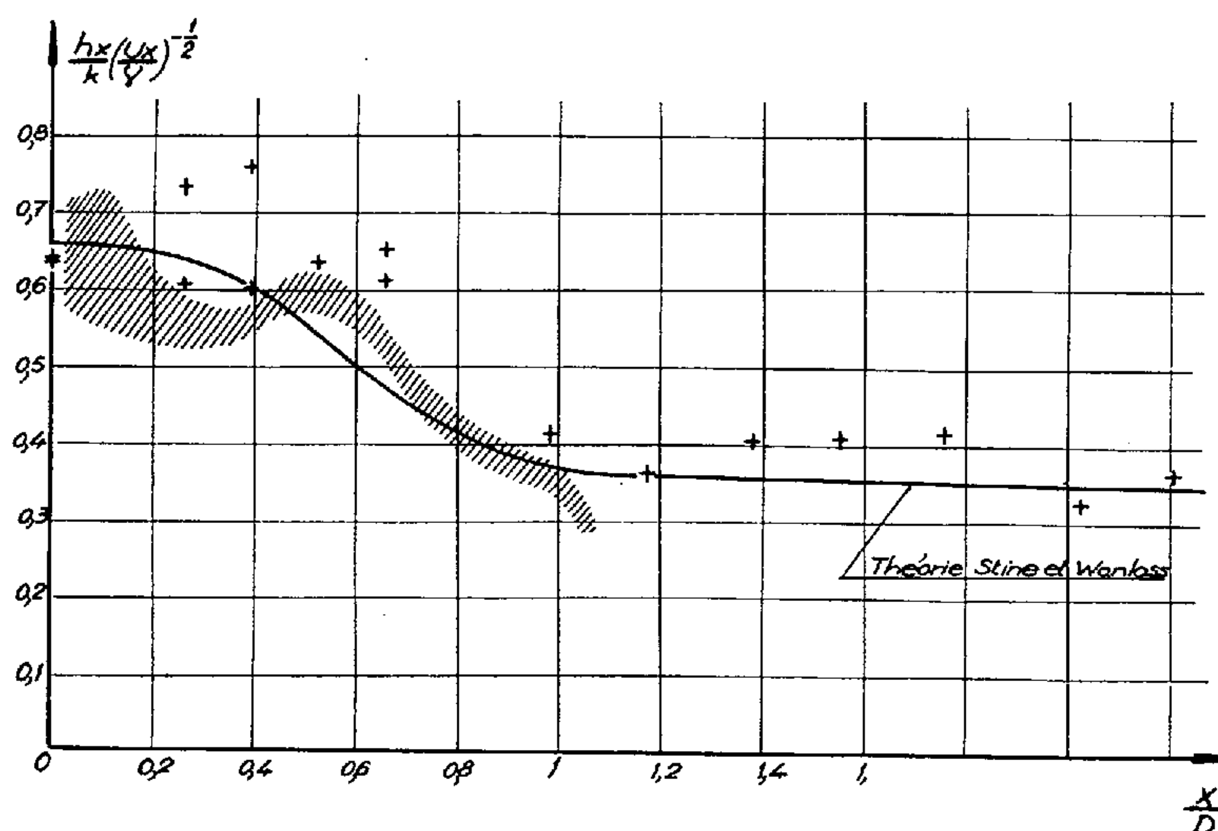


Fig. 2.

h, coefficient de transfert pariétal local;
x, abscisse curviligne;
k, coefficient de conductibilité de l'ai } conditions locales;
ν, coefficient de viscosité cinématique }
U, vitesse locale de l'écoulement à l'extérieur de la couche limite;
//// Hémisphère cylindre (Stine et Wanlass) : $M = 1{,}97$; $0{,}6 \leq \mathrm{Re}_D . 10^{-6} \leq 2{,}28$.
+ Hémisphère cylindre (Valensi et Béhar) : $M = 3{,}88$; $\mathrm{Re}_D = 0{,}16 . 10^6$.

séries d'essais s'écartent peu de la courbe théorique, mais paraissent situés au-dessus de cette courbe, sauf au point d'arrêt.

(1) J. Valensi, P. Madier et P. Issartier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1495.

(2) Morris W. Rubesin, *An analytic investigation of the heat transfer between a fluid and a flat plate parallel to the direction of flow, having a stepwise discontinuous surface temperature* (*M. S. Thesis*, University of California, Berkeley, 1945).

(3) E. R. G. Eckert, *Heat and mass transfer*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1959.

(4) Howard A. Stine et Kent Wanlass, *Theoretical and experimental investigation of aerodynamic heating and isothermal heat transfer parameters on a hemispherical nose with laminar boundary layer at supersonic Mach Numbers* (*N. A. C. A.*, T. N. 3344).

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : réflexions sur la section de Thoma.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note précédente ([1]) concernant l'étude de l'asservissement $Q(H+Z) = Cte$ (notations usuelles, H, niveau du réservoir par rapport aux turbines) nous avons indiqué les résultats théoriques essentiels auxquels permet d'aboutir l'analyse topologique qualitative :

— une puissance maximale d'utilisation égale à $K_M = 0{,}38 f H (H/P)^{1/2}$;

— une cote limite du niveau dans la cheminée égale à $y_C = -H/3$ (et non $-0{,}42$ H comme il a été mentionné par erreur), ceci constituant d'ailleurs un résultat connu;

— une section critique maximale de la cheminée égale à

$$F_{CM} = \frac{1{,}72 L f}{2 g P H}$$

soit 1,72 fois la section de Thoma.

Ce dernier résultat peut paraître paradoxal, voire même anachronique, et il est naturel, au premier abord, de le juger peu digne d'intérêt. Il intervient en effet à une époque où la plupart des centrales hydrauliques fonctionnent d'une manière stable avec des sections de cheminées bien inférieures à celle de Thoma. A ce sujet d'ailleurs, nous montrerons dans une prochaine Note, qu'il est effectivement possible d'assurer la stabilité avec des sections de cheminées extrêmement faibles, moyennant un asservissement approprié. Mais, nous nous permettons d'insister sur le résultat précédent et de mentionner son importance en l'illustrant à l'aide d'un exemple connu qui a servi de base pour la discussion de ce problème à un Congrès international récent ([2]).

2. Le problème des cheminées d'équilibre, avec l'asservissement envisagé, est essentiellement non linéaire. On doit le rattacher au problème plus général des oscillateurs non linéaires dont il possède les caractères essentiels. Il est alors naturel que les méthodes linéaires d'approche ne donnent pas satisfaction :

— au lieu d'une valeur critique d'un paramètre, l'expérience montre qu'il existe plusieurs valeurs critiques;

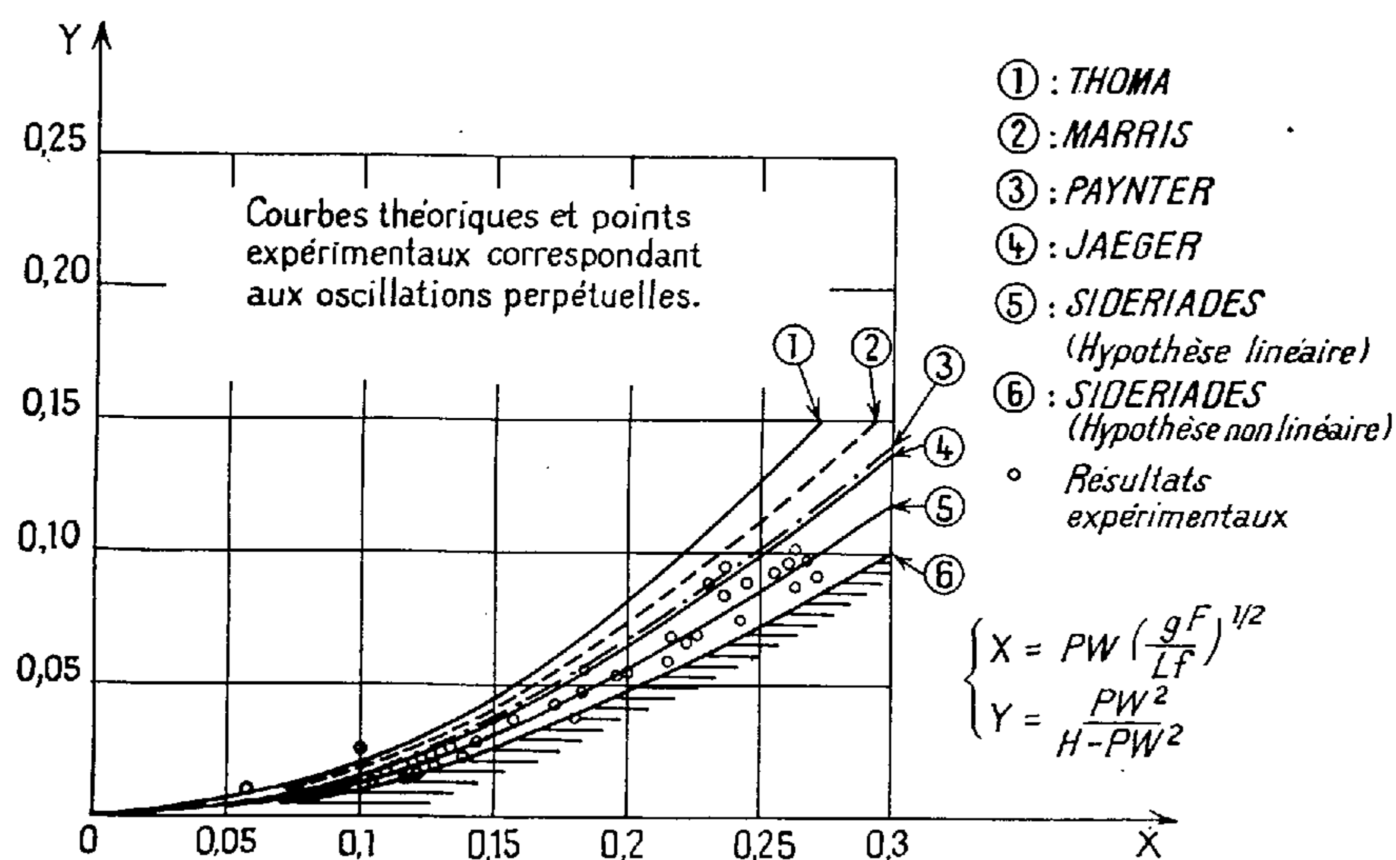
— au lieu d'une répartition des résultats suivant une courbe continue, l'expérience montre une dispersion de ces résultats suivant une certaine zone, etc.

Or, c'est précisément le cas des résultats observés avec les cheminées, qui relèvent d'une non-linéarité présentant un double aspect :

— d'une part, les lois de pertes de charge (quadratiques) et de l'asservissement (hyperbolique) étant non linéaires, il en résulte pour la stabilité un ensemble parfaitement déterminé pour les valeurs possibles des para-

mètres; la borne inférieure de cet ensemble, correspondant à une puissance nulle (dans la réalité physique, on pourra supposer que cette puissance est faible), détermine la section de Thoma $F_c = Lf/2gPH$; la borne supérieure, correspondant à la puissance maximale précédemment citée ([1]) détermine une section critique égale à $3F_c/2$. De sorte qu'à chaque valeur de la puissance correspond une valeur donnée de la section critique qui peut ainsi atteindre jusqu'à 1,5 fois la section de Thoma. C'est là le premier aspect de la solution non linéaire;

— d'autre part, le point singulier correspondant des courbes intégrales (dans le plan W, Z) est alors un centre du point de vue topologique et le cycle limite de la théorie de Poincaré est réduit à ce point. Dans son voisinage, les courbes intégrales sont celles d'un foyer répulsif : le système est



donc instable. Pour observer des oscillations stables d'une certaine amplitude, il est nécessaire de mettre en évidence un cycle limite instable enfermant une zone au centre de laquelle le point singulier devient alors un foyer stable. En d'autres termes, il est nécessaire de majorer la section critique précédemment obtenue. Suivant les travaux de Marris ([3]), et d'après des résultats personnels, nous avons adopté un coefficient moyen de majoration égal à 1,15. De sorte que la section critique maximale devient alors égale à 1,72 fois la section de Thoma.

3. Nous avons appliqué ces résultats à l'exemple (*fig.* 1) mentionné par Marris ([3]) concernant les valeurs expérimentales régissant les oscillations perpétuelles dans le plan $X = PW(gF/Lf)^{1/2}$, $Y = PW^2/(H - PW^2)$, et leur comparaison avec les courbes théoriques proposées par Marris, Paynter et Jaeger ([4]). Il apparaît nettement que la rectification due à la présence d'un cycle limite n'agit que sur la section de Thoma en tant que section minimale de notre ensemble : la plupart des points expérimentaux sont situés en dehors des courbes proposées. Si l'on applique ensuite la

rectification non linéaire suivant le double aspect que nous avons envisagé, nous obtenons deux nouvelles courbes sur cette même figure :

— la courbe n° 5 est relative à la section $3F_c/2$ avec un cycle limite ponctuel;

— la courbe n° 6 est relative à la section majorée $1,72 F_c$ avec un cycle limite effectif : tous les points expérimentaux sont alors situés au-dessus de cette dernière courbe.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. Sideriadès, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4102.

(2) C. Jaeger, *Trans. A. S. M. E.*, Series D, *Journal of Basic Engineering*, décembre 1960.

(3) A. W. Marris, *Trans. A. S. M. E.*, Series D, *Journal of Basic Engineering*, décembre 1959.

(4) H. M. Paynter, *Electrical Analogies and Electronics Computers Symposium. Trans. A. S. C. E.*, 118, 1953, p. 962. Ainsi que la discussion de H. M. Paynter aux deux articles précédents de C. Jaeger et A. W. Marris.

ASTROPHYSIQUE. — *De l'influence du pouvoir de résolution sur la détermination d'un fond continu stellaire.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Lorsqu'on détermine un fond continu sur un spectre stellaire pris avec un spectrographe peu dispersif, on peut craindre, dans le cas des étoiles avancées, de ne pas atteindre le fond continu réel en raison de la faible résolution du spectrographe. Nous avons entrepris d'étudier cet effet par le calcul numérique.

Tandis que les raies modifient peu le tracé du fond continu des étoiles O et B, elles peuvent jouer un rôle important dans le cas des étoiles plus avancées. Le présent travail est relatif à une étoile F 2 (β cas).

Nous disposions d'un spectre pris avec un des réseaux associés au grand télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion est de 10 Å/mm. Pour ce spectre, la résolution, excellente, n'est limitée que par la méthode d'enregistrement (largeur de la fente du microphotomètre). Dans les conditions de travail usuelles à l'Institut d'Astrophysique de Paris, cette limite est de l'ordre de 0,5 Å.

Nous nous sommes proposés de calculer la correction à apporter à la détermination du fond continu de spectres obtenus avec des spectrographes peu dispersifs. Le pouvoir de résolution de tels spectrographes varie dans les cas usuels de 10 à 25 Å. Il n'est pas limité par le système dispersif mais par la largeur qu'il est nécessaire de donner à la fente d'entrée pour avoir assez de lumière.

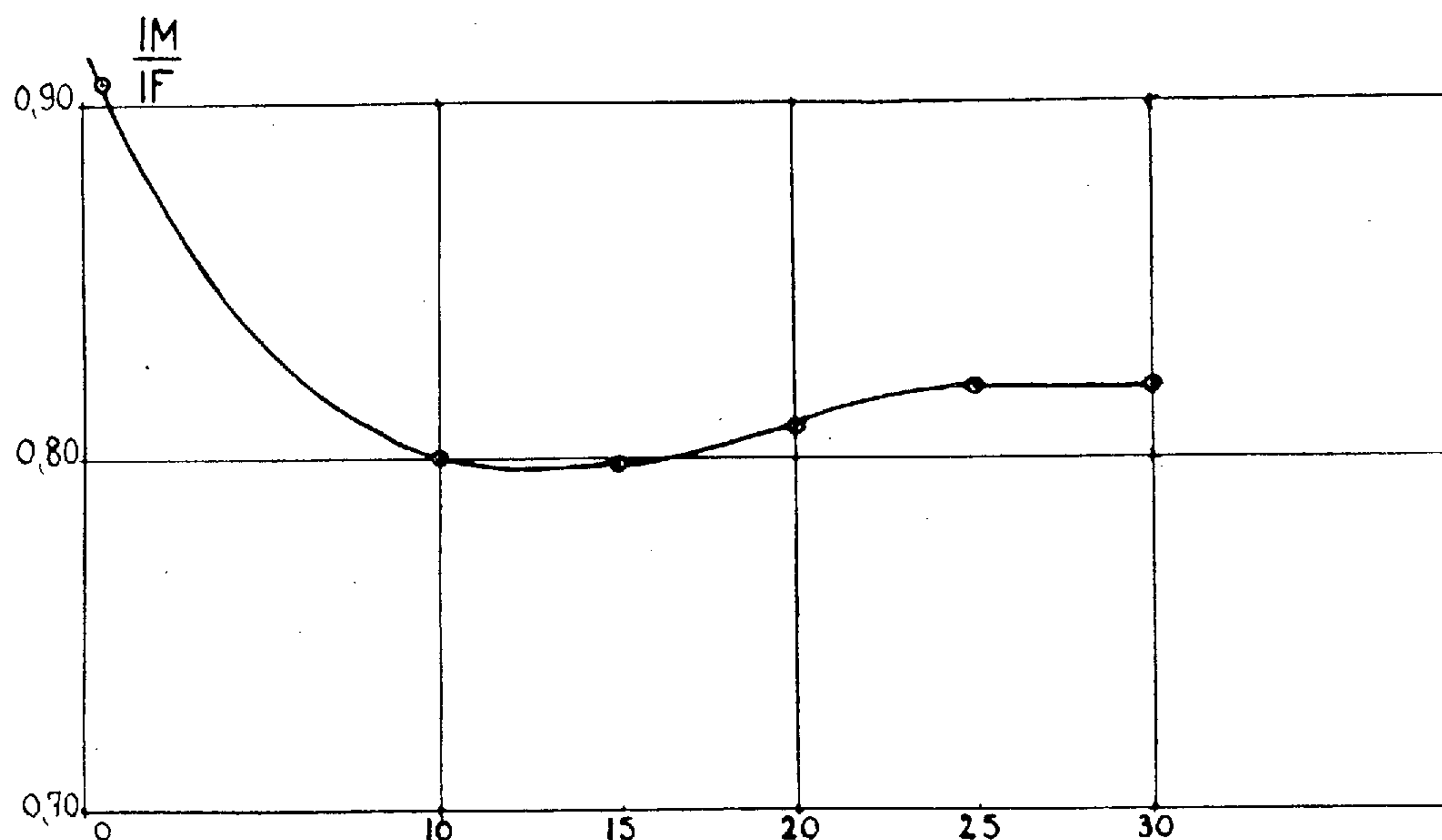
Le travail comporte les étapes suivantes :

1° Repérage des « fenêtres » utilisées dans le tracé usuel du fond continu (cas des faibles dispersions).

2° Pour des régions couvrant très largement ces « fenêtres », dépouillement du spectre angström par angström. Calcul en chaque point du rapport I_{raie}/I_{fond} (I_{raie}, intensité sur le spectre proprement dit; I_{fond}, intensité du fond continu tracé sur l'enregistrement).

3° Moyenne « glissante » de ces valeurs par 10, 15, 20 et 25 Å, de façon à reconstituer, angström par angström, pour ces différentes résolutions le spectre peu résolu. Nous obtenons ainsi le rapport I_M/I_F de l'intensité dans le spectre peu résolu I_M, à l'intensité du fond continu réel (I_F fond tracé sur le spectre à grande dispersion).

Les résultats sont schématisés sur la figure qui est relative à une fenêtre située approximativement à 4 200 Å, entre H_γ et H_δ. Le pouvoir de résolution est porté en abscisse; en ordonnée, le rapport I_M/I_F correspondant. Le premier point (abscisse 0,5 Å) a évidemment pour ordonnée I_R/I_F et correspond au spectre à forte résolution ([1]), ([2]).



On constate que :

1° Le rapport I_M/I_F décroît très vite dès que le pouvoir de résolution cesse d'être très grand.

2° On atteint rapidement un palier au-delà de 10 Å.

3° Enfin, on observe une remontée du rapport I_M/I_F après le palier. Aucune explication simple de ce phénomène ne nous est apparue. Il s'observe pour les fenêtres situées dans la région bleue. Il ne se produit pas dans la région jaune. Dans cette région, l'influence des raies sur le fond continu est plus faible.

Le tableau suivant rassemble quelques résultats (R, résolution).

λ = 4 200 Å.		λ = 5 000 Å.	
R(Å).	$\frac{I_M}{I_F}$.	R(Å).	$\frac{I_M}{I_F}$.
0,5	0,905	0,5	1,000
10	0,800	10	0,951
15	0,798	15	0,951
20	0,809	20	0,936
25	0,82		
30	0,82		

On constate que, surtout dans la région bleue du spectre, l'influence du pouvoir de résolution sur la détermination du fond continu n'est pas négligeable.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) La courbe tracée représente en fait une moyenne relative à plusieurs points très voisins du spectre. Les courbes relatives aux points individuels ont exactement la même allure.

(2) Pour R = 0,5 Å, I_R/I_F n'est pas égal à 1 car les fenêtres du spectre peu dispersé ne correspondent pas nécessairement aux régions où le spectre très dispersé touche le fond continu.

(Faculté des Sciences, Besançon.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation de la transformation Cini-Touschek (limite extrême-relativiste des équations de Dirac) par la méthode de G. Morpurgo.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

La transformation Foldy-Wouthuysen ([1]) facilite l'étude des équations de Dirac à l'approximation non relativiste, où le moment $\vec{p}$ est petit devant la masse m de la particule : Dans la représentation F — W en effet, l'hamiltonien de Dirac H^D qui contient primitivement un opérateur pair $\mathcal{P} = \beta m$ et un opérateur impair $\mathcal{I} = \vec{\alpha}.\vec{p}$, devient, après une transformation canonique appropriée, l'hamiltonien H^C pair. Cini et Touschek ([2]) ont montré qu'il existe, à l'opposé (limite extrême-relativiste : m petit devant $\vec{p}$), une transformation conduisant à un hamiltonien H^E impair dans lequel les états de spiralité (+) et (—) sont décrits séparément par des fonctions d'ondes à deux composantes. Bose, Gamba et Sudarshan ([3]) ont souligné certains points de ressemblance entre ces deux représentations non-relativiste (F — W) et extrême-relativiste (C — T). L'hamiltonien de Dirac pour une particule libre écrit sous la forme

$$H^D = \vec{\alpha}.\vec{p} + \beta m = \mathcal{I} + \mathcal{P}$$

devient, dans la représentation F — W,

$$H^C = \beta E = \frac{\mathcal{P}}{m} E$$

et dans la représentation C — T,

$$H^E = \frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} E = \frac{\mathcal{I}}{p} E,$$

avec $E^2 = p^2 + m^2$. La correspondance $m \to p$, qui ne retient dans chaque cas que la quantité prépondérante dans H^D est évidente.

G. Morpurgo ([4]) a traité le cas général de la transformation F — W en présence d'un champ électrique. Nous employons ici sa méthode pour rechercher la représentation extrême-relativiste la plus générale de l'hamiltonien de Dirac et retrouver, pour la particule libre, les résultats de Cini-Touschek.

Soit l'hamiltonien de Dirac en présence d'un champ électrique dérivant d'un potentiel V :

$$H^D = \vec{\alpha}.\vec{p} + \beta m + V. \tag{1}$$

Après la transformation unitaire ($UU^+ = 1$), $H^E = UH^DU^+$, ou

$$H^E U = UH^D, \tag{2}$$

on obtient un hamiltonien de la forme

$$H^E = h_1 + \frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} h_2, \tag{3}$$

U étant l'opérateur unitaire de cette transformation canonique; son expression la plus générale est une combinaison linéaire des matrices de Dirac :

$$U = A + B\beta + C\frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} + iD\beta\frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p}. \tag{4}$$

On substitue (1), (3) et (4) dans (2). Dans les deux membres de l'équation obtenue, les coefficients de 1, β, $\vec{\alpha}.\vec{p}$, $\beta(\vec{\alpha}.\vec{p})$ doivent être identiques, ce qui fournit quatre équations entre les opérateurs A, B, C, D, h_1 et h_2. En combinant ces quatre équations par addition et par soustraction deux à deux, on obtient les deux systèmes suivants :

$$R\overline{X} + m\overline{Y} = \overline{X}y, \qquad m\overline{X} + R'\overline{Y} = \overline{Y}y; \tag{5}$$

$$R'X + mY = Xx, \qquad mX + RY = Yx \tag{6}$$

dans lesquels, on a posé

$$\begin{cases} X = A - C, & Y = B + iD, & R = V + p, & x = h_1 - h_2; \\ \overline{X} = A + C, & \overline{Y} = B - iD, & R' = V - p, & y = h_1 + h_2. \end{cases} \tag{7}$$

Le système (6), par exemple, équivaut à

$$X^{-1}(R'X + mY) = Y^{-1}(mX + RY). \tag{8}$$

En introduisant les nouveaux opérateurs

$$G = XY^{-1}, \tag{9}$$

$$\overline{G} = \overline{X}.\overline{Y}^{-1}, \tag{10}$$

on obtient les deux équations suivantes en G et $\overline{G}$:

$$mG^2 + GV - VG + 2pG - m = 0, \tag{11 a}$$

$$m\overline{G}^2 + \overline{G}V - V\overline{G} - 2p\overline{G} - m = 0. \tag{11 b}$$

Ces équations sont invariantes pour la substitution $V \to V + \text{Cte}$. La condition d'unitarité $UU^+ = 1$ entraîne les égalités

$$\overline{G}^+ = -G, \tag{12 a}$$

$$Y = (1 + G^+G)^{-\frac{1}{2}}, \tag{12 b}$$

$$\overline{Y} = -(1 + GG^+)^{-\frac{1}{2}}. \tag{12 c}$$

Si G et $\overline{G}$ peuvent être trouvés, x et y seront donnés par

$$x = Y^{-1}(mG + R)Y, \qquad y = \overline{Y}^{-1}(m\overline{G} + R')\overline{Y} \tag{13}$$

et les relations suivantes sont établies entre X Y, et $\overline{X}$, $\overline{Y}$:

$$X = GY, \qquad \overline{X} = \overline{G}\overline{Y}. \tag{14}$$

Reproduisons ici les équations de Morpurgo :

$$\mathcal{G}\,\Omega\,\mathcal{G} + \mathcal{G}\mathrm{V} - \mathrm{V}\mathcal{G} + 2m\mathcal{G} - \Omega = 0, \tag{15 a}$$

$$\overline{\mathcal{G}}\,\Omega\,\overline{\mathcal{G}} + \overline{\mathcal{G}}\mathrm{V} - \mathrm{V}\overline{\mathcal{G}} - 2m\overline{\mathcal{G}} - \Omega = 0. \tag{15 b}$$

Le coefficient de $\mathcal{G}$ (ou $\overline{\mathcal{G}}$) dans le cas non-relativiste ($m \gg p$) est $2m$; celui de G (ou $\overline{\mathrm{G}}$) à la limite extrême-relativiste ($p \gg m$) est $2p$: cette substitution correspond bien à la survivance du terme prépondérant dans chaque approximation. Quant au coefficient de G^2 et au terme indépendant de G, la substitution de $\Omega = \vec{\sigma}.\vec{p}$ [transformation F — W, éq. (15)] par m [transformation C — T, éq. (11)] s'interprète de la façon suivante :

Dans la transformation F — W, la séparation en grandes et petites composantes se fait par l'opérateur de projection $1/2\,(1 \pm \beta)$, tandis que dans la transformation C — T, l'opérateur de projection pour la séparation réelle en deux composantes Φ' et χ' est $1/2\,(1 \pm \gamma_5)$. Puisque dans H^{D}, Ω est le coefficient de γ_5, $(\vec{\alpha}.\vec{p} = -\gamma_5\vec{\sigma}.\vec{p})$, et m est celui de β, on voit, par conséquent, que le coefficient de G, $\overline{\mathrm{G}}$ (ou $\mathcal{G}$, $\overline{\mathcal{G}}$) et le terme constant dans (11) ou (15) sont le terme principal de H^{D} dans l'approximation considérée, avec la valeur propre de β ou γ_5 dans l'opérateur de projection correspondant.

Dans le cas de la particule libre, $\mathrm{V} = 0$, on a

$$\mathrm{G}_0^{(1)} = \frac{1}{m}\left(-p - \sqrt{m^2+p^2}\right), \qquad \overline{\mathrm{G}}_0^{(1)} = \frac{1}{m}\left(p + \sqrt{m^2+p^2}\right); \tag{16}$$

$$\mathrm{G}_0^{(2)} = \frac{1}{m}\left(-p + \sqrt{m^2+p^2}\right), \qquad \overline{\mathrm{G}}_0^{(2)} = \frac{1}{m}\left(p - \sqrt{m^2+p^2}\right). \tag{17}$$

Le premier couple de valeurs (16) correspond à la valeur positive de l'énergie, le second couple (17), à l'énergie négative. En utilisant (12), (13) et (14), on obtient

$$h_1 = 0; \qquad h_2 = \sqrt{m^2+p^2},$$

$$\mathrm{U} = -\frac{\mathrm{E} + p - \beta\dfrac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p}m}{[2\mathrm{E}(\mathrm{E}+p)]^{\frac{1}{2}}}.$$

On retrouve ainsi les résultats de Cini-Touschek. Il est possible d'autre part de construire une solution des équations (11) par approximations successives en V.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) L. L. Foldy et S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 29.

(2) M. Cini et B. Touschek, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 422.

(3) S. K. Bose, A. Gamba et E. C. G. Sudarshan, *Phys. Rev.*, 113, n° 6, 1959, p. 1661-1663.

(4) G. Morpurgo, *Nuovo Cimento*, 10, n° 15, 1960, p. 624-640.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude de la structure de bandes du tellure par les phénomènes de transport.* Note (*) de Mlle **Claudette Rigaux**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les propriétés de transport du tellure sont étudiées dans les régions extrinsèque et intrinsèque. Les résultats expérimentaux s'interprètent dans un modèle à 12 ellipsoïdes représentant les surfaces d'énergie constante de la bande de valence. La seconde annulation des effets Hall et Seebeck s'explique par l'existence de deux bandes de conduction.

Dans le cas du tellure, il est intéressant d'aborder l'étude de la structure de bandes par les phénomènes de transport, du fait de la faible symétrie du cristal.

Le tellure appartient au groupe D_3, ce qui implique l'existence de deux résistivités, deux constantes de Hall et huit coefficients de magnéto-résistance. Les propriétés de symétrie prévoient également l'existence de deux composantes du pouvoir thermoélectrique.

Étude expérimentale. — Le tellure a été purifié par distillation fractionnée sous vide secondaire puis par fusion de zones. Des monocristaux de grandes dimensions ont été obtenus par refroidissement très lent du liquide sous atmosphère d'hydrogène.

En utilisant deux types d'échantillons dont la grande dimension est parallèle ou perpendiculaire à l'axe, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° La mesure des coefficients galvanomagnétiques et du pouvoir thermoélectrique dans la région extrinsèque (77-250°K). Le champ magnétique appliqué est faible (environ 5 000 gauss).

Les échantillons utilisés étaient dopés au bismuth, ce qui permet d'obtenir une parfaite reproductibilité des résultats.

Les densités d'accepteurs sont de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} impuretés/cm^3.

2° L'étude des phénomènes de conduction dans les champs magnétiques élevés (jusqu'à 16 000 gauss) à 77 et 200°K.

3° La détermination des effets de piézorésistance.

4° L'étude des propriétés de transport dans la région intrinsèque où l'effet Hall et le pouvoir thermoélectrique présentent une seconde annulation.

Interprétation des résultats. — 1. *Bande de valence.* — Les résultats expérimentaux sont confrontés avec un modèle à douze ellipsoïdes représentant les surfaces d'énergie constante de la bande de valence. En effet, l'existence de coefficients de magnétorésistance longitudinale ne s'interprète pas dans une structure simple de bande de valence.

Le modèle proposé prévoit l'existence de quatre relations indépendantes

entre les coefficients galvanomagnétiques, ainsi que l'isotropie du pouvoir thermoélectrique. Les résultats expérimentaux confirment ces prédictions.

Les masses effectives principales et l'orientation angulaire des ellipsoïdes dans la zone de Brillouin sont déterminées.

Les collisions des porteurs s'effectuent avec les phonons acoustiques et les impuretés ionisés. Le taux de collision mixte est déterminé.

Masses effectives principales :

$$2{,}3.10^{-1} \leqq \frac{m_1}{m_0} \leqq 2{,}5.10^{-1},$$

$$1{,}5.10^{-1} \leqq \frac{m_2}{m_0} \leqq 1{,}8.10^{-1},$$

$$0{,}8.10^{-1} \leqq \frac{m_3}{m_0} \leqq 0{,}9.10^{-1}.$$

Orientation angulaire. — Soient ξ_1, ξ_2, ξ_3, les axes principaux de l'un des ellipsoïdes et K_1, K_2, K_3 le système d'axes de référence de la zone de Brillouin (K_3, axe de répétition d'ordre 3, K_1 l'un des axes de symétrie, K_2 complète le trièdre trirectangle) :

$$59° \leqq (\vec{\xi}_1, \vec{K}_3) \leqq 60°,$$

$$71° \leqq (\vec{\xi}_2, \vec{K}_3) \leqq 77°,$$

$$33° \leqq (\vec{\xi}_3, \vec{K}_3) \leqq 37°,$$

$$60° \leqq (\vec{\xi}_1, \vec{K}_2) \leqq 65°.$$

Les phénomènes de conduction, observés dans les champs magnétiques relativement élevés, s'interprètent quantitativement dans ce modèle : l'effet Hall varie linéairement avec le champ magnétique, alors que les magnétorésistances présentent à 77°K des écarts à la variation quadratique.

2. *Bande de conduction.* — La seconde annulation des effets Hall et Seebeck s'explique par l'existence de deux bandes de conduction séparées en énergie d'environ 0,36 eV.

Les rapports des mobilités des électrons et des trous dans les bandes sont déterminés :

$$\frac{\mu_{n1}}{\mu_p} = 1{,}75, \qquad \frac{\mu_{n2}}{\mu_p} = 0{,}73.$$

(*) Séance du 26 juin 1961.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le concept du nœud nul dans les graphes de transfert.* Note (*) de M. **Étienne Cassignol**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur expose le principe de transformation d'un nœud en un nœud nul et un nœud source dans un graphe de transfert. Il indique ensuite deux types principaux d'application.

Dans un graphe de transfert, la création d'un nœud nul, à partir d'un nœud quelconque, peut être définie comme l'indiquent les figures 1 et 2. La justification de cette transformation réside dans le fait que la figure 1 correspond au système d'équations.

$$(1)\qquad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} x, \qquad x = [b b_1 b_2 \ldots b_n] \cdot \begin{bmatrix} x \\ x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix},$$

qu'on peut encore écrire

$$(2)\qquad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} . x, \qquad x' = [b_1 b_2 \ldots b_n] \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} + (b-1)x = 0.$$

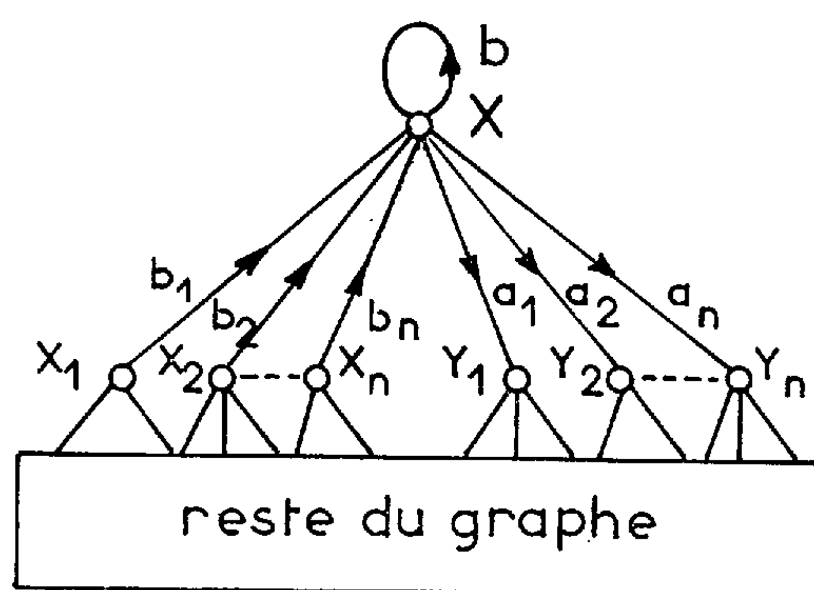
Le système d'équations (2) représente le diagramme de la figure 2. La même règle s'applique évidemment dans le cas où le nœud x n'est pas un nœud essentiel.

Cette propriété de transformation, d'un nœud en un nœud nul et un nœud source, permet d'étendre l'application du théorème du nœud nul [1] à un nœud nul quelconque, c'est-à-dire non relié directement à un nœud source. Il suffit pour cela d'appliquer la méthode proposée à un nœud x_k voisin du nœud nul x_j. Le nœud x_k est dédoublé en un nœud source x_k et un nœud nul x'_k. L'application du théorème du nœud nul permet d'inverser la branche $x_k\, x_j$ et par suite d'éliminer le nœud nul x_j. Si le nœud x_k est directement connecté au nœud source x_0, une seule opération suffit, dans le cas contraire la même opération devra être appliquée à un nœud voisin de x_k et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un nœud nul directement connecté à un nœud source.

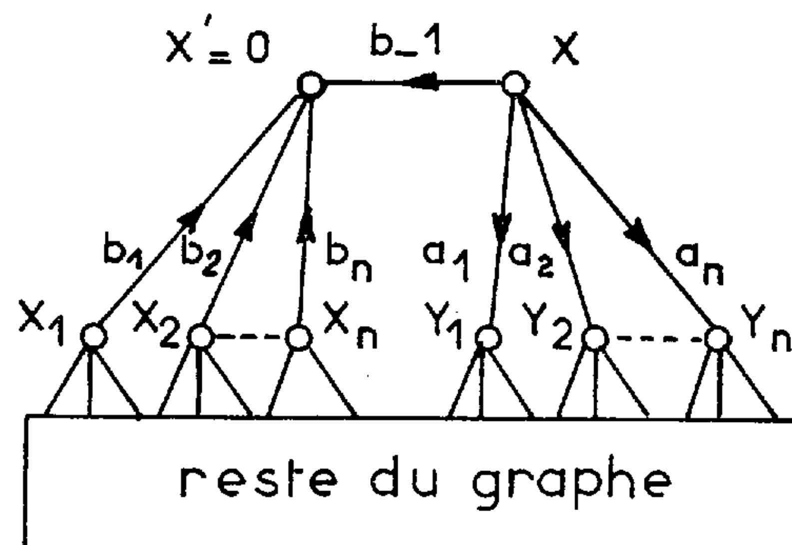
Signalons toutefois que cette extension du théorème du nœud nul peut également s'effectuer par l'application de la méthode de duplication [2] des nœuds mais elle conduit en général à un diagramme plus compliqué.

La méthode proposée se révèle très commode dans l'analyse des systèmes linéaires et en particulier dans le calcul et la transformation des paramètres d'un quadripôle.

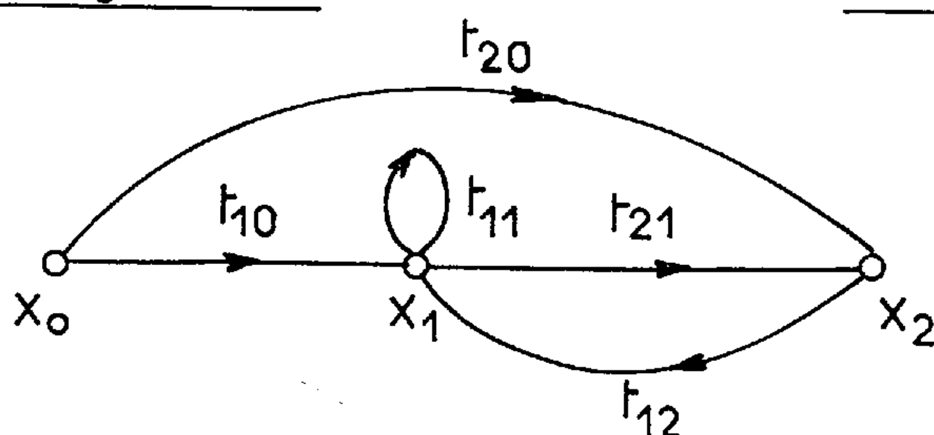
La création d'une source auxiliaire dans le dédoublement d'un nœud conduit à une propriété intéressante. Considérons un système de n équations à $n+1$ inconnues, le graphe de transfert correspondant comprend un nœud source x_0. Créer une nouvelle source par dédoublement d'un nœud



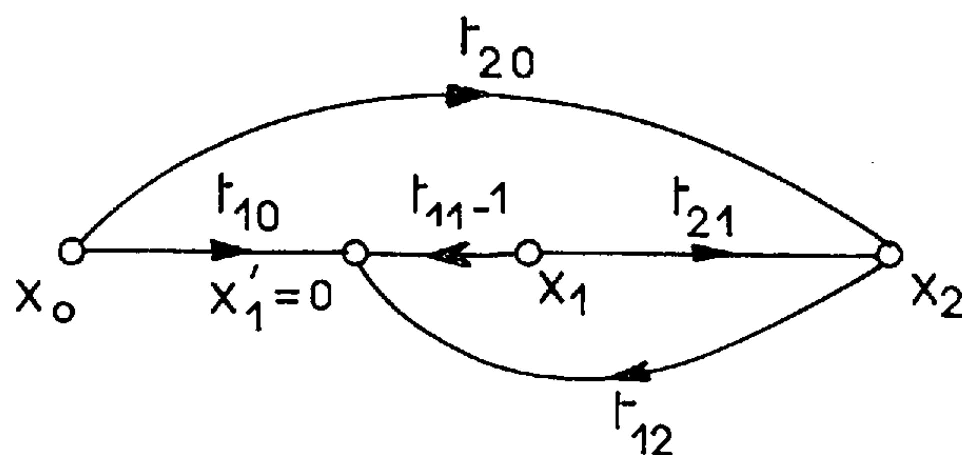
_ Figure.1 _



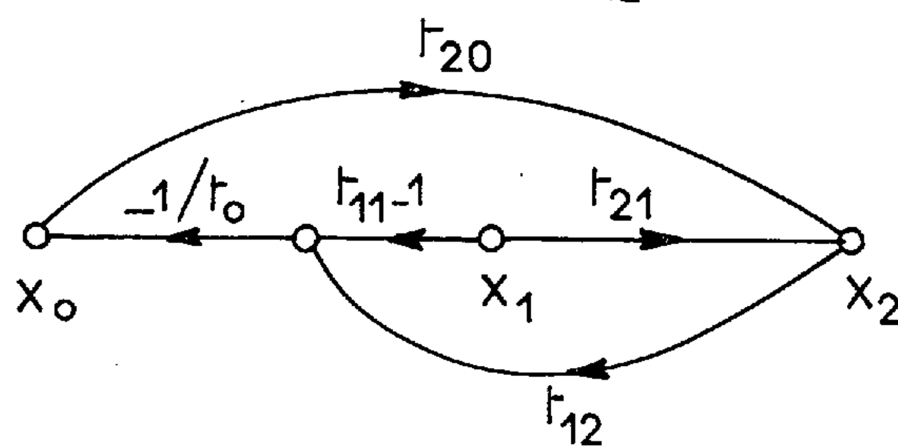
_ Figure.2 _



_ Figure.3 _



_ Figure.4 _



_ Figure.5 _

revient à se fixer une variable indépendante, x_0 n'est plus alors un nœud source. Il en résulte que, dans un système représenté par son graphe de transfert, on peut effectuer le calcul de la transmittance entre deux nœuds quelconques. Pour illustrer la méthode indiquée, proposons-nous de calculer, pour le graphe de transfert de la figure 3, la transmittance T_{21}

définie par $T_{21} = x_2/x_1$. Du graphe de la figure 3, on déduit celui de la figure 4 par application de la règle de transformation et ensuite celui de la figure 5 par application du théorème du nœud nul. Ce dernier diagramme conduit immédiatement à

$$T_{21} \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{t_{20} + t_{21} t_{10} - t_{20} t_{11}}{t_{10} + t_{12} t_{20}}.$$

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) E. Cassignol et Y. Chow, *Onde Électrique*, n° 402, septembre 1960.

(2) Y. Chow et E. Cassignol, *Linear signal flow-graphs and applications*, chap. IV, John Wiley and Sons, New York (sous presse).

(*Institut Technique Aéronautique, Sao-Paulo* et *Laboratoire de Génie Électrique, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Dispositif produisant un arc de plasma en vue de l'injection interne dans une bouteille magnétique.* Note (*) de MM. **Claude Brachet** et **Pierre Vasseur**, transmise par M. André Léauté.

On se propose d'injecter des ions de haute énergie dans une bouteille magnétique pour y produire un plasma, et, dans ce but, on a réalisé à partir d'une jauge d'ionisation de Philips un dispositif nouveau produisant un arc de plasma.

L'injection interne d'ions de grande énergie dans une bouteille magnétique a déjà été réalisée de deux façons. D'une part, à Berkeley ([1]), l'injecteur est constitué d'une anode centrale en cuivre, portée à un potentiel élevé, percée au voisinage du centre d'une multitude de trous, d'où s'écoule le deutérium, l'ionisation étant produite par la gaine d'électrons entourant le tube. D'autre part, en Russie, un arc, établi entre électrodes de carbone, réalise l'injecteur.

Ces deux procédés ont l'inconvénient de conduire à une destruction rapide de l'anode pour le premier et à l'introduction d'impuretés pour le second.

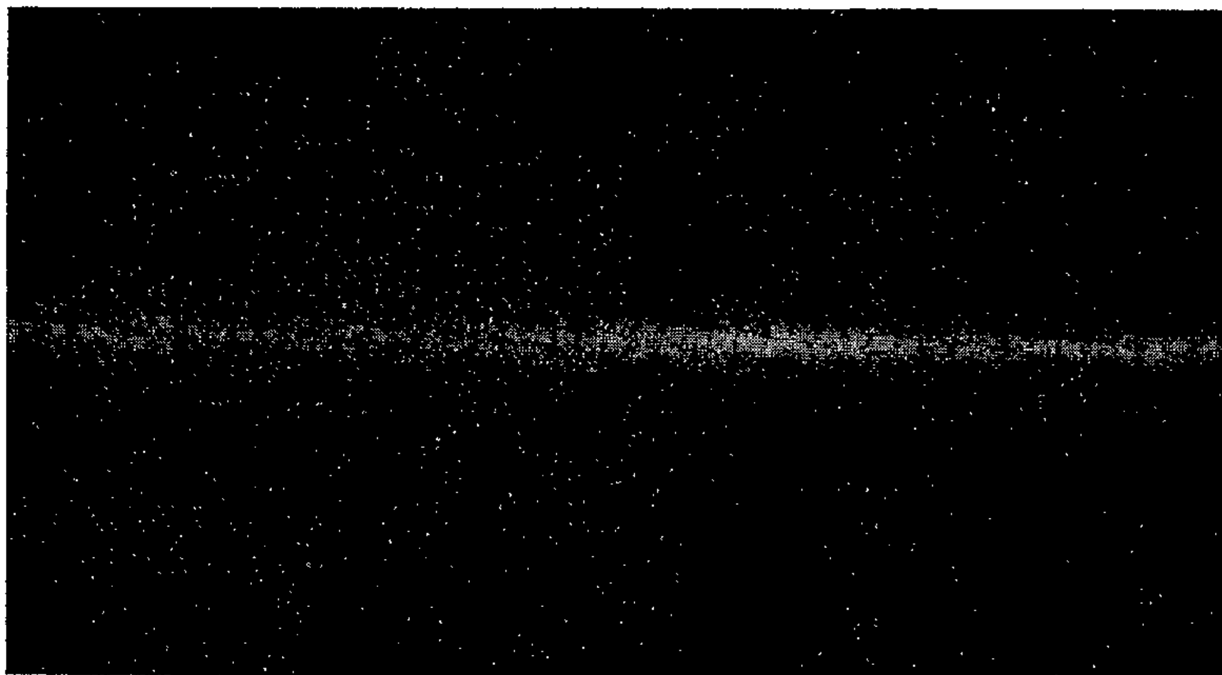


Fig. 1. — Photographie de l'arc.

Nous avons réussi à réaliser un tel arc (*fig.* 1), au moyen d'une décharge réflex, en faisant entrer le gaz au centre de l'une des cathodes ([2]), ([3]), ce qui restreint sa rapidité de destruction.

Le montage utilisé est le suivant. La jauge d'ionisation de Philips en montage réflex est constituée de deux cathodes et anodes, face à face, et distantes de 250 mm. Les anodes sont percées d'un orifice, d'un diamètre égal à la distance anode-cathode. Les cathodes sont percées en leur centre d'un trou de petit diamètre, par où le gaz pénètre dans l'enceinte.

Deux bobines axiales créent un champ magnétique longitudinal pouvant varier de 10^{-3} à 0,3 Tesla.

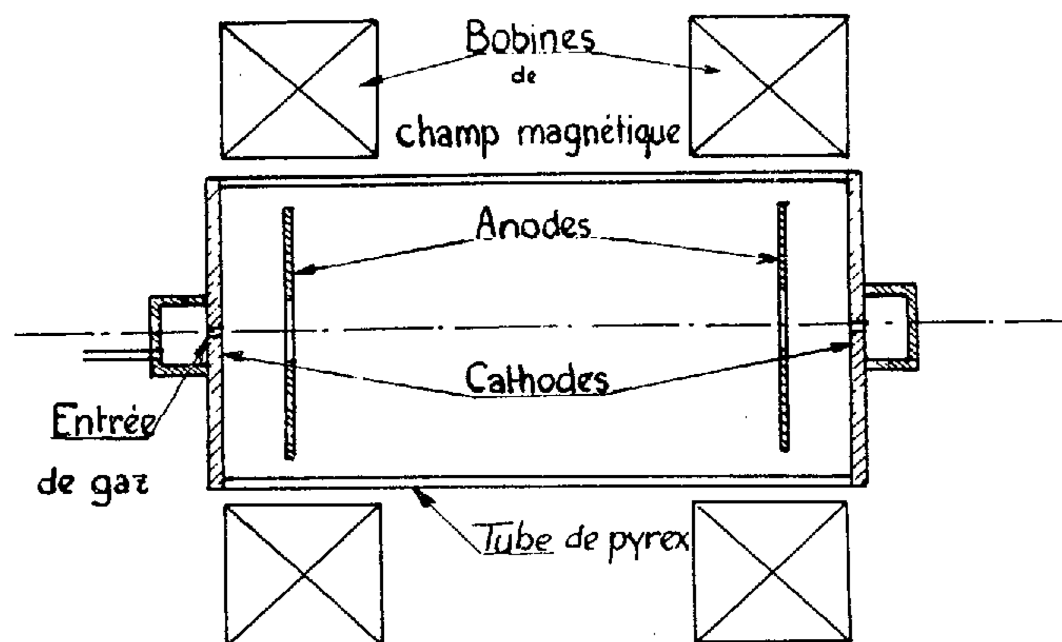


Fig. 2. — Schéma du montage.

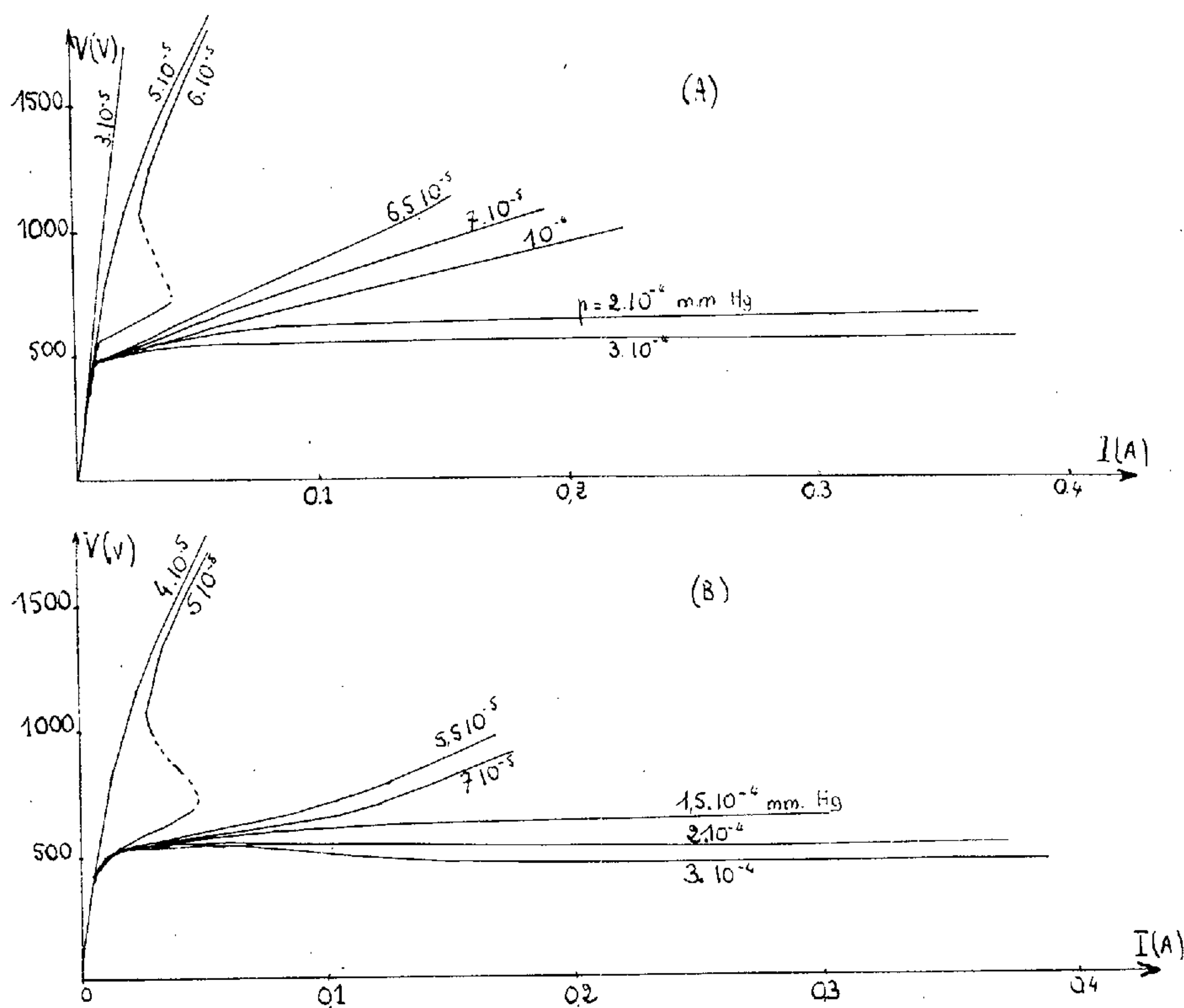


Fig. 3. — Caractéristiques V = f (I).

(A) avec entrée de gaz dans un point quelconque de l'enceinte (jauge d'ionisation de Philips);

(B) avec entrée de gaz dans l'axe des cathodes (nouveau dispositif).

Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes, et le vide secondaire par une pompe à diffusion d'huile. Un robinet à pointeau permet de régler le débit de gaz, afin de maintenir constante la pression dans

l'enceinte. Celle-ci, mesurée par une jauge de Penning, peut descendre jusqu'à 10^{-6} mm Hg (1 mm Hg = $13,3.10^{-4}$ Pascal).

Une alimentation, donnant une tension redressée variant de 0 à 3 000 V permet de fournir un courant de 1 A.

L'étude du fonctionnement de ce nouveau dispositif nous a permis d'observer deux régimes distincts, mis en évidence par le tracé des caractéristiques $V = f(I)$.

1° Pour des courants inférieurs à 40 mA, la décharge entre les anodes se présente sous la forme d'un cylindre de plasma dont le diamètre est égal à celui de l'orifice des anodes.

Cette décharge est celle normalement observée dans le fonctionnement de la jauge d'ionisation de Philips en montage réflex.

2° Pour des courants supérieurs à 100 mA, il apparaît un nouveau régime de fonctionnement. Dans l'axe de la décharge précédente, il s'établit un arc de plasma très lumineux, dont le diamètre est égal à celui du trou de la cathode.

La comparaison du régime de ce nouveau dispositif avec celui de la jauge d'ionisation de Philips nous montre que nous fonctionnons avec des pressions dans l'enceinte plus basses (*fig.* 3) que celles du régime normal.

D'autre part, nous constatons, comme MM. Weinrich et L. M. Goldman [4], que la tension entre les électrodes ne dépend pratiquement plus du courant, mais seulement de la pression dans l'enceinte et du champ magnétique.

Ce dispositif nouveau va nous permettre d'approfondir l'étude de ce régime d'arc en variant la géométrie de la cathode et en utilisant des courants plus intenses.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Bineau, T. Consoli, P. Hubert, F. Prevot, P. Ricateau et A. Samain, *Les machines à miroirs magnétiques. Nuclear Instruments and Methods*, 4, n° 5, 1959, p. 282-289.

(2) W. E. Parkins, *Discharge cathodes*, in *The characteristics of Electrical Discharges* in *magnetic fields*, Mc Graw-Hill, New York, 1949, p. 334-344.

(3) J. Backus, *The Philips Ionization Gauge type Discharge*, in *The characteristics of Electrical Discharges in magnetic fields*, Mc Graw-Hill, New York, 1949, p. 345-369.

(4) L. M. Goldman et M. Weirich, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 1960, p. 308.

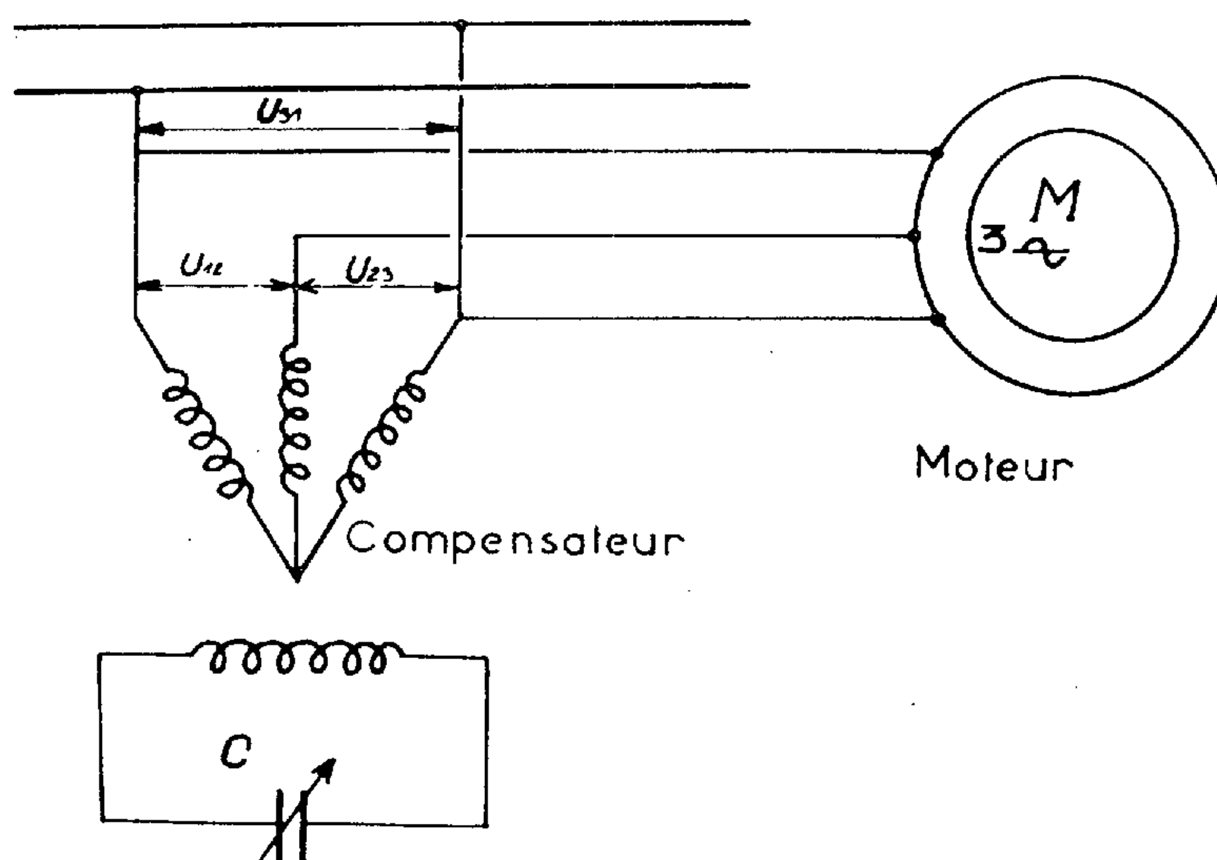
(*École Polytechnique, Laboratoire de Physique.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Réglage de vitesse d'un moteur asynchrone à double cage alimenté à partir d'un réseau monophasé.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs indiquent comment l'emploi du compensateur de puissance fluctuante ([1]), qu'ils ont proposé, permet d'obtenir le réglage de vitesse d'un moteur asynchrone d'induction.

L'alimentation d'un moteur asynchrone triphasé par un système de tensions déséquilibré peut être considérée, comme résultant de la superposition des actions dues aux systèmes direct et inverse, permettant de représenter le système de tensions triphasées déséquilibré considéré.

Ainsi l'alimentation du moteur par un système direct provoque un couple direct C_d, tandis que l'alimentation par un système inverse donne naissance à un couple inverse C_i. A vide si C_d est plus grand que C_i le moteur tourne dans le sens direct, tandis que si C_i est plus grand que C_d le moteur tourne dans le sens inverse. Lorsque le moteur est en charge, compte tenu du couple résistant C_r, des considérations semblables peuvent être présentées.



Le compensateur de puissance fluctuante permet, comme nous l'avons montré ([2]) d'obtenir à partir d'un secteur monophasé, trois tensions triphasées symétriques, formant un système direct ou inverse, lorsque le secondaire, calé dans une position déterminée, débite sur une batterie de condensateurs dont la capacité a une valeur appropriée. Il permet aussi, par simple modification du décalage du secondaire par rapport à l'axe de la phase 1 du primaire, prise comme référence, d'obtenir des systèmes de tensions triphasées dont le degré de déséquilibre est variable entre zéro et l'unité.

On peut donc utiliser ce dispositif, pour fournir des systèmes de tensions triphasées présentant des déséquilibres variables, en vue de constituer l'alimentation d'un moteur asynchrone triphasé et effectuer ainsi le réglage de vitesse de cette machine.

En modifiant le décalage du secondaire du compensateur par rapport au primaire, le degré de déséquilibre des tensions triphasées fournies par le compensateur varie et le couple résultant de la machine asynchrone ainsi alimentée se trouve modifié; par voie de conséquence, il en est de même de la vitesse du moteur.

Utilisant un compensateur bipolaire de 2,5 kVA fonctionnant en convertisseur monotriphasé, nous avons alimenté un moteur asynchrone triphasé à double cage de 5 ch, 1500 t/mn dans les conditions du schéma figuré, tandis que le secondaire du compensateur débitait sur une batterie de condensateurs de capacité $C = 271,6\ \mu F$.

$p\theta$ représentant le décalage électrique du secondaire par rapport au primaire, nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau ci-après, ils correspondent à un fonctionnement à vide du moteur asynchrone.

$p\theta$ (degrés).	U_{12} (volts).	U_{23} (volts).	U_{31} (volts).	N (t/mn).	$p\theta$ (dégrés).
58°30' AR	64	66	128	0	120° AV
52°30' »	52	80	128	125	115°30' »
50°30' »	46	84	128	210	113°30' »
49°30' »	44	88	128	285	112°30' »
48°30' »	44	91	128	305	111°30' »
47°30' »	40	95	128	370	110°30' »
46°30' »	35	103	128	520	109°30' »
45°30' »	32	110	128	690	108°30' »
44°30' »	30	118	128	840	107°30' »
43°30' »	32	126	128	980	106°30' »
42°30' »	34	134	128	1 100	105°30' »
41°30' »	36	140	128	1 180	104°30' »
39°30' »	44	140	128	1 260	102°30' »
37°30' »	55	162	128	1 320	100°30' »
33°30' »	77	183	128	1 370	96°30' »
28°30' »	110	208	128	1 400	91°30' »
23°30' »	141	299	128	1 400	86°30' »
18°30' »	172	244	128	1 440	81°30' »
13°30' »	202	250	128	1 460	76°30' »
8°30' »	215	243	128	1 465	71°30' »
1°30' AV	213	206	128	1 480	61°30' »
11°30' »	184	162	128	1 490	51°30' »
21°30' »	150	129	133	1 495	41°30' »
31°30' »	118	115	133	1 500	31°30' »

Utilisant les valeurs de la première colonne : $p\theta$ variant de 58°30' AR à 31°30' AV, en passant par zéro, la vitesse a augmenté de 0 à 1500 t/mn. L'opération inverse fait d'ailleurs décroître la vitesse suivant la même

loi. Si maintenant on considère les décalages consignés dans la sixième colonne, on voit que la vitesse varie de 0 à 1500 t/mn, lorsque le décalage passe de 120° AV à 31°30′ AV. Le sens de rotation du moteur est alors inversé et les valeurs des colonnes 2 et 3 doivent être permutées.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2185.

(2) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3559.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre du ferrocyanure de potassium à l'état cristallin dans l'infrarouge lointain* (45-140 μ). Note (*) de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Pierre Delorme**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du spectre d'absorption du ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN_6)].3H_2O$, à l'état cristallin, sous forme de pastille en mélange avec de la poudre de polythène. Discussion des résultats.

A. Nous donnons, dans cette Note, les premiers résultats expérimentaux d'une recherche entreprise dans le but de compléter la connaissance du spectre infrarouge des cyanures complexes du côté des grandes longueurs d'onde. Jusqu'à présent, on ne trouve pas, dans la bibliographie, d'études, même partielles, à ce sujet : seuls A. Hidalgo et J.-P. Mathieu [1] ont mesuré le spectre d'absorption infrarouge d'un grand nombre de cyanures complexes cristallisés, dans la région des prismes en CsBr et CsI, soit environ entre 200 et 700 cm^{-1}. Notre étude s'étendra au-delà des longueurs d'onde atteintes par ces auteurs.

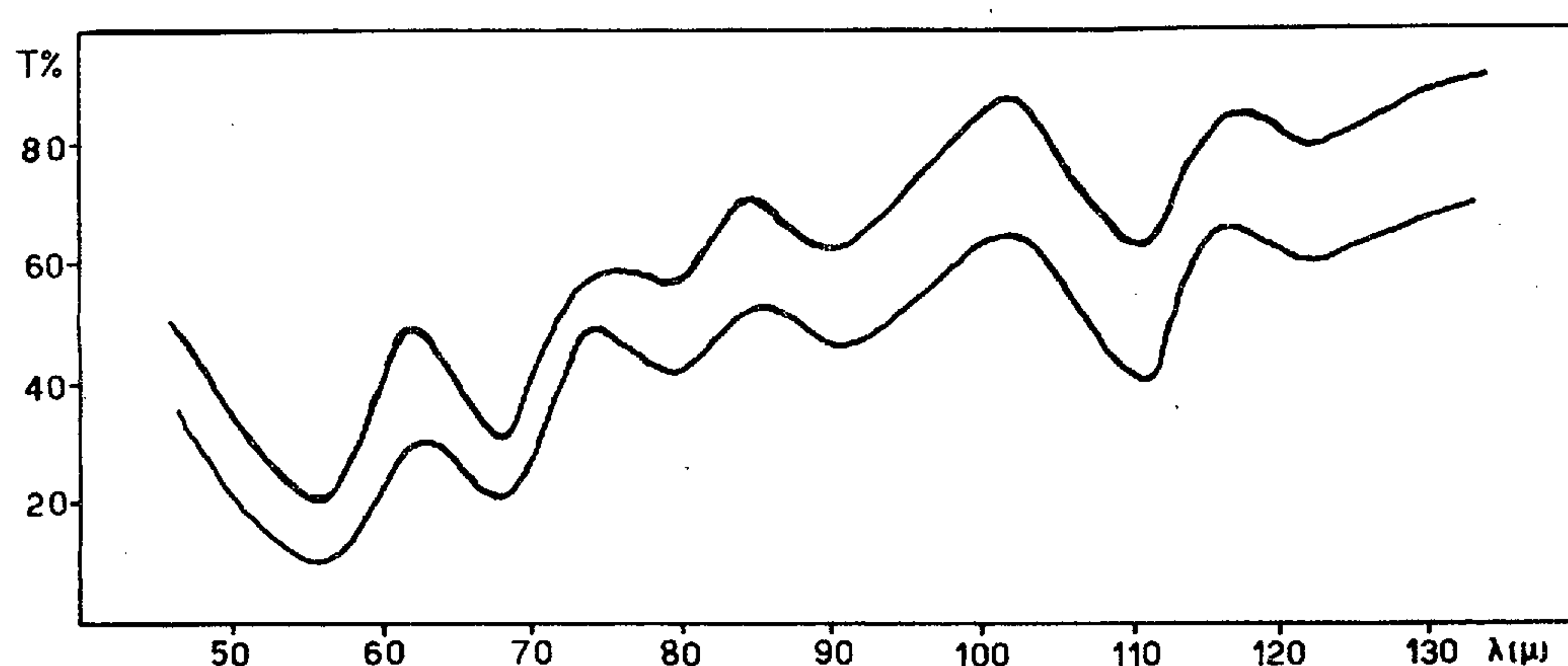
Le dénombrement des oscillations fondamentales des anions libres laisse prévoir, dans le spectre d'absorption, le nombre suivant de fréquences fondamentales, selon la symétrie de l'ion complexe : $[M(CN)_2]$, groupe $D_{\infty h}$, deux fréquences de type A_u, deux de type E_u; $[M(CN)_4]$, groupe T_d, $4F_2$; $[M(CN_4)]$, groupe D_{4h}, $2A_{2u}$, $4E_u$; $[M(CN)_6]$, groupe O_h, $4F_{1u}$.

Dans la région que Hidalgo et Mathieu n'ont pu atteindre, on doit s'attendre à trouver les fréquences suivantes : la dernière E_u dans le groupe $D_{\infty h}$, la dernière F_2 dans le groupe T_d et la dernière F_{1u} dans le groupe O_h, toutes vraisemblablement de l'ordre de 100 cm^{-1}. D. M. Sweeny et coll. [2] proposent une fréquence de l'ordre de 80 cm^{-1} pour l'une des vibrations E_u dans le groupe D_{4h} : on doit s'attendre à ce que la dernière des vibrations de type A_{2u} ait une fréquence du même ordre de grandeur. Toutes ces fréquences sont imputables, dans une représentation en coordonnées normales, à une variation des angles $\widehat{CMC}$.

B. Nous emploierons pour notre étude deux spectromètres à réseau échelette, qui nous permettront d'étudier la région de l'infrarouge lointain entre 45 et 150 μ environ. Le premier, déjà décrit par l'un de nous [3], et qui a été utilisé pour cette première recherche, est équipé d'un réseau à 8 traits/mm, de dimensions 68,6×68,6 mm, avec un angle de miroitement de 26°45'. Il est spécialement conçu pour l'étude des substances solides et liquides, avec une résolution, dans la région étudiée, de l'ordre de 2 cm^{-1}. Le deuxième spectromètre, actuellement en construction, nous permettra d'étudier la même région avec une meilleure résolution : il est équipé d'un réseau échelette à 8 traits/mm, de 166×221 mm.

L'interposition d'une lame de quartz de 0,5 mm d'épaisseur, recouverte de noir de fumée incorporé à une couche mince de paraffine, et la réflexion sur un miroir plan dépoli, éliminent la lumière parasite. L'appareil est utilisé, dans le premier ordre, de 65 à 140 μ et, dans le deuxième ordre, de 45 à 70 μ. La séparation de ces deux ordres s'obtient par une lame de CsI, d'épaisseur 5 mm (de 45 à 65 μ), et par une réflexion sélective sur une lame de chlorure de thallium remplaçant le miroir dépoli (de 80 à 140 μ).

C. La figure donne le spectre du $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, à l'état cristallin, sous forme de pastille en mélange avec de la poudre de polythène. L'épaisseur de la pastille, obtenue avec une pression de 3 000 kg/cm², est d'environ 1 mm : la concentration de produit, de l'ordre de 3-4 mg/cm²,



reste relativement petite par rapport à celle qu'on utilise généralement dans cette région, à cause de l'absorption générale très forte du composé étudié.

On remarque une structure assez compliquée du spectre, qui montre au moins six bandes dans la région étudiée. Une interprétation complète doit évidemment tenir compte de l'influence de l'état cristallin : c'est justement en considérant les cessations de dégénérescence et les couplages des vibrations entre les molécules de la maille que G. B. Bonino et coll. [(4) à (7)] ont interprété l'absorption complexe du ferrocyanure de potassium dans la région de 2 000 cm^{-1}.

Le cristal de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ est monoclinique : la maille contient huit molécules et l'ion octaédrique n'a plus qu'un centre de symétrie (8). Dans ce cas, on s'attend à une cessation de dégénérescence de la vibration normale ν_8 de classe F_{1u}, triplement dégénérée dans l'ion libre. En plus, on a déjà remarqué (9) que certaines fréquences, prévues comme inactives, apparaissent parfois dans le spectre d'absorption de l'infrarouge lointain des substances solides et liquides : il est possible donc que la vibration ν_{11} de type F_{2g}, active en Raman, puisse se mesurer aussi dans nos spectres.

La bande intense à 90 cm^{-1} est très vraisemblablement à attribuer à l'oscillation ν_8, dont la bande à 180 cm^{-1} représente le premier harmonique. Toutefois une assignation complète des bandes observées, à l'aide de ces résultats préliminaires, même en tenant compte des considérations développées ci-dessus, serait prématurée. Nous reviendrons sur la question dès que l'étude d'un plus grand nombre de complexes (en particulier de composés anhydres) et l'entrée en service du spectromètre à plus grande résolution mettront à notre disposition les données expérimentales indispensables.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Hidalgo et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 233.
(2) D. M. Sweeny, I. Nakagawa, S. Mizushima et J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 889.
(3) P. Delorme et A. Hadni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1299.
(4) G. B. Bonino, *Rend. Accad. Lincei*, 20, 1956, p. 418.
(5) G. B. Bonino et G. Fabbri, *Rend. Accad. Lincei*, 23, 1957, p. 191.
(6) G. B. Bonino, P. Chiorboli et G. Fabbri, *Rend. Accad. Lincei*, 25, 1958, p. 401.
(7) O. Salvetti, *Ric. Scientifica*, 29, 1959, p. 1228.
(8) V. Pospelov et G. Zhadnov, *Structure Reports*, 11, 1947, p. 421.
(9) R. C. Lord, *W. A. D. C. Technical Report*, 59-498, 1960.

(Département Infrarouge, Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.)

RAYONS X. — *Étude comparée des bandes d'émission* L *du palladium.* Note (*) de Mmes **Christiane Bonnelle** et **Christiane Senemaud**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude comparée des bandes d'émission $L\beta_2$ et $L\gamma_1$ du palladium fait apparaître entre elles certaines différences; une interprétation est proposée.

Certains auteurs semblent admettre (1) que, dans le solide, les bandes d'émission X correspondant à des doublets de spin doivent avoir des formes analogues. Il était intéressant de voir ce que donne l'expérience dans le cas particulier des bandes $L\beta_2$ et $L\gamma_1$ du palladium, émises par transition des électrons $4d$ vers les niveaux $2p^{3/2}$ et $2p^{1/2}$. Ceci nous a amenées à reprendre l'étude faite au Laboratoire (2), (3), en vue d'une comparaison rigoureuse des deux bandes. En effet, les conditions d'excitation doivent alors être comparables pour les deux émissions, et le rôle de la réabsorption du rayonnement dans l'anticathode ne peut être négligé.

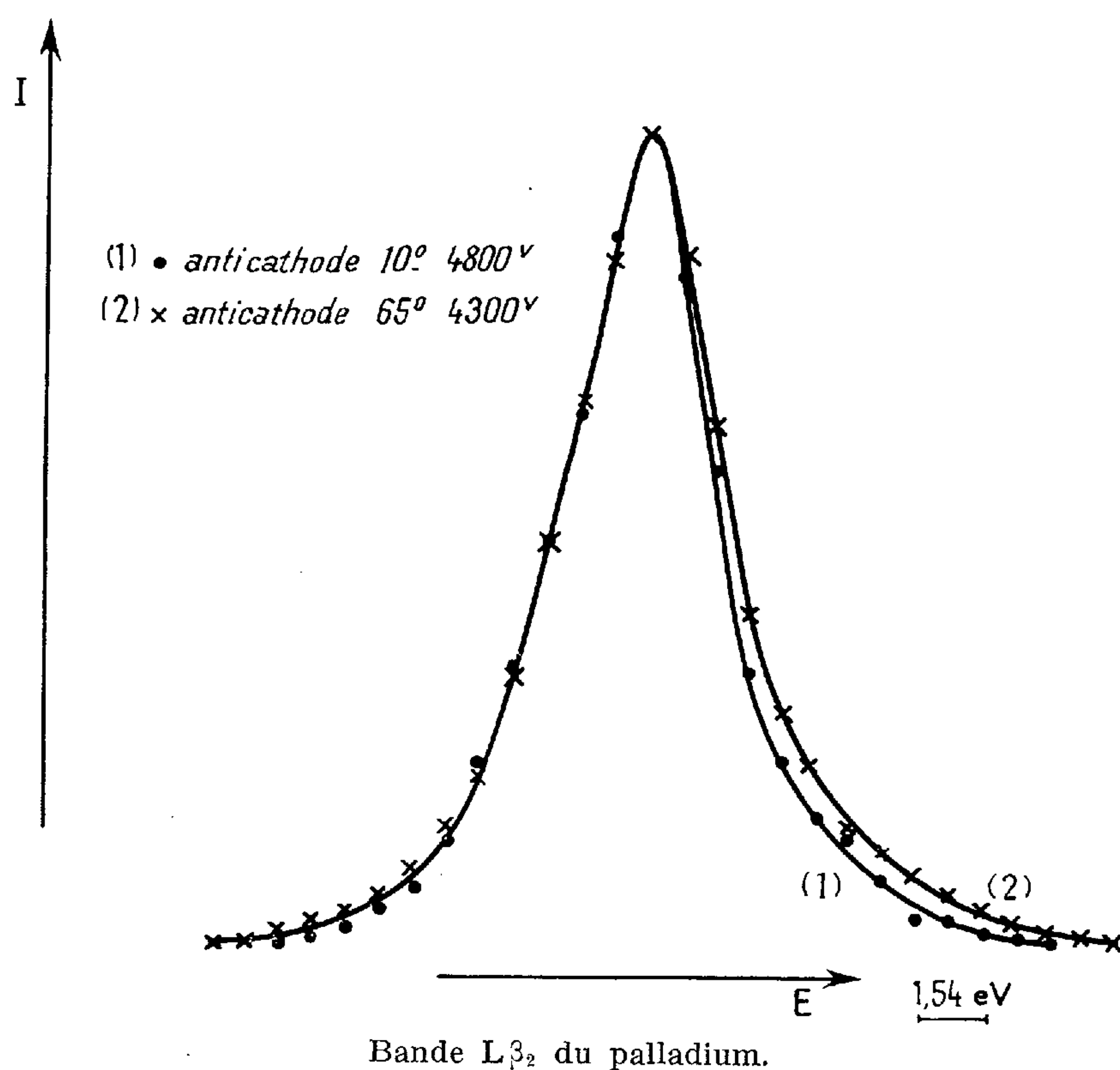
Nous savons (3) que les discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III} présentent chacune une « raie blanche », c'est-à-dire un maximum d'absorption très marqué à leur voisinage immédiat, mais que celle-ci est plus prononcée pour L_{III} que pour L_{II}. La forme des bandes d'émission voisines de ces discontinuités, peut donc en être différemment modifiée.

Pour un même métal, deux paramètres expérimentaux influencent la réabsorption; la tension excitatrice et l'orientation de la surface de l'anticathode par rapport aux directions du faisceau électronique et du faisceau X qui sont ici perpendiculaires. Ces deux paramètres modifient la pénétration des électrons dans la direction du faisceau incident, et font varier l'épaisseur de métal contribuant à l'émission X. En en tenant compte, nous avons pu estimer pour différents cas d'expérience la valeur extrême du parcours effectué par le rayonnement X dans le métal, puis l'affaiblissement de l'intensité initiale qui en résulte de part et d'autre du saut d'absorption correspondant. Des conditions d'excitation aussi comparables que possible ont été ainsi déterminées pour l'observation des bandes $L\beta_2$ et $L\gamma_1$.

Le montage utilisé est le même que dans la précédente étude (2), (3). Nous avons utilisé comme émetteurs soit des anticathodes massives, soit des dépôts de palladium d'épaisseurs suffisantes évaporés sous vide, sur support de cuivre. La surface émissive était inclinée d'un angle variable de 10 à 65° par rapport à la direction moyenne du rayonnement analysé. Des contrôles par diffraction électronique nous ont assurées de la pureté des échantillons. Pour minimiser le rôle des contaminations, nous avons interrompu les poses toutes les 5 mn, afin de nettoyer la surface de l'anticathode ou d'effectuer de nouvelles évaporations. Nous avons tracé les courbes d'intensité en fonction de l'énergie, puis relevé sur chacune d'elles la largeur

des bandes à mi-hauteur afin de déterminer le taux d'asymétrie auquel nous nous intéressions principalement ainsi que les largeurs totales à la base. Ces dernières ont été estimées suivant les conventions en usage, en localisant par rapport à la position de la discontinuité d'absorption ([3]) la limite de basse fréquence obtenue soit (A) par extrapolation linéaire ([1]), soit (B) comme indiquée par Raimes ([4]).

RÉSULTATS. — *Bande* $L\beta_2$. — Dans des conditions analogues à celles des références ([2]), ([3]), nos expériences ont confirmé les données obtenues, à savoir : largeur à mi-hauteur, 4,1 ± 0,1 eV; taux d'asymétrie, 1,25.



Bande $L\beta_2$ du palladium.

Nos estimations indiqueraient dans ces cas d'expérience des parcours extrêmes pour le rayonnement X dans le métal variant de 1000 à 3 000 Å. Pour des inclinaisons de l'anticathode de 45 ou 65°, et des tensions excitatrices de 4 000 à 4 300 V, correspondant à un parcours maximal estimé variant de 100 à 150 Å seulement, nous trouvons : largeur à mi-hauteur, 4,4 ± 0,1 eV; taux d'asymétrie, 1,18.

L'écart entre ces valeurs et les précédentes, supérieur à l'erreur expérimentale, met en évidence le rôle de la réabsorption. Sur la figure, les maximums des courbes ont été ajustés; en fait un léger déplacement vers les grandes énergies, du sommet de la bande (2) par rapport à celui de la bande (1) a pu être mis en évidence à l'aide de mesures par rapport à une

même raie de référence Ag $L\beta_1$. Ce déplacement est compatible avec ce que laisse prévoir la correction point par point de la courbe expérimentale (1) compte tenu de la réabsorption.

Dans le deuxième cas d'expérience, nous avons déterminé de plus : largeurs à la base : (A), 5,5 ± 0,2 eV; (B) 6,4 ± 0,2 eV.

Bande $L\gamma_1$. — A partir des données expérimentales sur les sauts d'absorption L_{II} et L_{III} (3) nous avons été amenées à nous placer dans des conditions d'expérience telles que la valeur estimée pour le parcours X maximal dans l'anticathode soit de l'ordre de 200 à 300 Å. Ceci correspond à une anticathode inclinée de 45° et une tension variant de 4 200 à 4 800 V. Les valeurs obtenues sont alors : largeur à mi-hauteur, 4,8 ± 0,1 eV; taux d'asymétrie, 1,10; largeurs à la base : (A) 5,6 ± 0,2 eV; (B) 7,0 ± 0,2 eV.

La largeur instrumentale estimée en tenant compte des différents élargissements (défaut de focalisation, réflexion cristalline, détecteur, etc.), plus grande pour $L\gamma_1$ que pour $L\beta_2$, reste cependant faible devant la largeur du niveau interne, et très probablement inférieure aux incertitudes de mesures indiquées.

D'autre part l'étude des spectres d'émission K du palladium par B. G. Gokhale (5) semble montrer que les largeurs propres des niveaux L_{II} et L_{III} doivent être très voisines l'une de l'autre. Cependant l'effet Auger pourrait peut-être favoriser une désexcitation du niveau L_{II} et donc l'élargir. Un phénomène de ce type rendrait partiellement compte de la différence observée sur les largeurs de $L\beta_2$ et $L\gamma_1$. Il ne peut pas expliquer la différence d'asymétrie entre ces deux émissions; or ces transitions diffèrent essentiellement par le spin des niveaux internes en jeu. On pourrait donc penser que les états $4\,d^{3/2}$ et $4\,d^{5/2}$ ne sont pas entièrement mélangés dans le métal et qu'il y subsiste un léger couplage spin-orbite. Cette hypothèse devrait avoir des incidences sur les spectres d'absorption L_{II} et L_{III} (6); or il faut remarquer que les sauts d'absorption sont ici dans le rapport 2 (3).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) H. W. B. Skinner, F. R. S., T. G. Bullen et J. E. Johnston, *Phil. Mag.*, 7, n° 45, 1954, p. 1070.

(2) C. Bonnelle et C. Mande, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2253.

(3) C. Mande, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1559.

(4) S. Raimes, *Phil. Mag.*, 7, n° 45, 1954, p. 727.

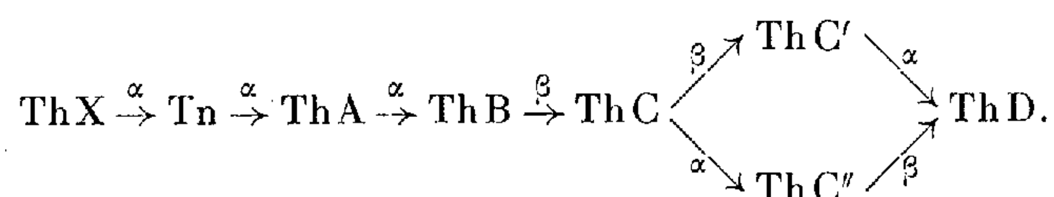
(5) B. G. Gokhale, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 852.

(6) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 62, 1949, p. 416.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le rapport d'embranchement du thorium C (bismuth* 212). Note de M. **José Gomes Ferreira** [1], Mlle **Maria Teresa Gonçalves** [2] et Mme **Lidia Ferreira-Salgueiro** [1], présentée par M. Francis Perrin.

Une nouvelle détermination du rapport d'embranchement du thorium C a été réalisée avec des émulsions nucléaires. On a trouvé $\alpha/(\alpha + \beta) = 0,351 \pm 0,006$, en bon accord avec de récents travaux.

Le thorium X se désintègre selon le schéma suivant :



Plusieurs auteurs [(3) à (10)] ont déterminé le rapport d'embranchement $\alpha/(\alpha+\beta)$ du thorium C, suivant différentes méthodes, mais leurs résultats ne sont pas tout à fait concordants.

En effet, Kovarik et Adams [5] ont trouvé ce rapport égal à $0,337 \pm 0,007$, valeur qui a été généralement acceptée, et récemment Senftle, Farley et Lazar ont proposé la valeur $0,362 \pm 0,006$.

Le présent travail a été réalisé dans le but de faire une nouvelle détermination du rapport $\alpha/(\alpha+\beta)$ en employant les émulsions nucléaires.

Des plaques Ilford G_5, d'épaisseur 200 μ, ont été imprégnées avec une solution de thorium X, préparée de la façon suivante : le thorium X a été séparé d'une solution de nitrate de thorium à 10 % en ajoutant du chlorure de baryum (entraîneur) et en précipitant ensuite le baryum sous forme de carbonate par une solution saturée de carbonate de sodium; le précipité, après centrifugation et lavage, a été dissout dans l'acide chlorhydrique et le pH de la solution a été finalement amené à 5-6 avec de l'hydroxyde de sodium.

Des plaques ont été imprégnées de cette solution pendant 45 mn et maintenues pendant quatre jours dans une atmosphère où l'humidité relative était contrôlée; ensuite elles ont été développées avec un révélateur à Elon.

Le parcours réel des particules α dans l'émulsion a été déterminé à l'aide d'un microscope Cooke, Troughton et Simms avec un grossissement de $\times$ 1200 et selon une technique déjà décrite [11].

Nous avons étudié les étoiles à quatre branches provenant de la désintégration successive du thorium X et de ses descendants; la longueur de la branche la plus longue de chaque étoile a été mesurée afin de séparer les étoiles correspondant aux particules α du thorium C′, d'énergie 8,785 MeV [12].

En observant 5 498 étoiles à quatre branches nous en avons trouvé 3 567 qui correspondent au thorium C′, ce qui donne pour le rapport d'embranchement :

$$\frac{\alpha}{\alpha+\beta}=0,351\pm0,006.$$

Ce résultat est en très bon accord avec les valeurs présentées par Marin, Bishop et Halban (6) et par Prosperi et Sciuti (9).

Parmi ces 3 567 étoiles à quatre branches nous n'en avons trouvé qu'une comprenant une particule α de long parcours du thorium C′.

(1) Boursier de l'Instituto para a Alta Cultura (Portugal).
(2) Boursier de la Fondation Calouste Gulbenkian.
(3) E. Marsden et T. Barrat, *Proc. Phys. Soc.*, 24, 1911, p. 50.
(4) L. Meitner et K. Freitag, *Z. Phys.*, 37, 1926, p. 481.
(5) A. F. Kovarik et N. I. Adams, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 413.
(6) P. Marin, G. R. Bishop et H. Halban, *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 608.
(7) E. F. Senftle, F. A. Farley et N. Lazar, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1629.
(8) P. R. Evans et N. J. Freeman, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 300.
(9) D. Prosperi et S. Sciuti, *Il Nuovo Cim.*, 9, 1958, p. 734.
(10) G. Schupp, H. Daniel, G. W. Eakins et E. N. Jensen, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 189.
(11) J. G. Ferreira, *Gazeta de Fisica*, 3, 1960, p. 231.
(12) A. Rytz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3156.

RADIOACTIVITÉ. — *Spectrographie des rayons γ par diffraction cristalline.* Note (*) de M. **Marcel Frilley**, présentée par M. Francis Perrin.

J'ai publié en 1929 ([1]) le principe d'une méthode de spectrographie dont la figure 1 donne le schéma et dont la réalisation mécanique est extrêmement simple.

Cette méthode n'a pu être mise en œuvre à l'époque en raison de la faible sensibilité et du défaut de sélectivité des récepteurs.

Les travaux relatifs à la mesure des λ de rayons γ par diffraction ont été faits le plus souvent par enregistrement des spectres sur plaques photographiques, soit par la méthode du cristal plan tournant de M. de Broglie, soit par celle du cristal courbé de Y. Cauchois. Ces dispositifs exigent, avec des sources de quelques dizaines de millicuries, des poses très longues, pouvant atteindre une ou deux semaines. Un travail récent, portant sur des photons de très grande énergie, a nécessité des expositions de 6 000 C. h. D'autres montages ne peuvent utiliser que des sources très étroites.

L'utilisation de cristaux scintillateurs associés à un photomultiplicateur (ou de compteurs proportionnels), suivis d'un sélecteur d'amplitude, permet maintenant de mesurer les énergies de photons γ par voie électronique, mais le pouvoir séparateur est médiocre et la mesure est peu précise.

Par contre l'association de ce mode de détection avec la diffraction donne des résultats intéressants.

En effet, le système de diffraction étant celui qui est décrit ci-dessus, si l'on explore un certain domaine angulaire on sait dans quelle région d'énergie sont les photons γ susceptibles d'être diffractés. On règle en conséquence la bande du sélecteur d'amplitude, éliminant ainsi tous les rayonnements qui donnent des impulsions non comprises dans cette bande. Lorsque les plans réticulaires forment avec le faisceau incident un angle correspondant à la réflexion sélective d'une des λ présentes dans le rayonnement émis par la source, le taux de comptage diminue. La raie s'inscrit « en négatif » sur l'enregistrement du courant moyen correspondant au rayonnement global qui n'a subi dans le cristal que l'absorption massique non sélective.

La mesure des angles de réflexion ne demande aucun réglage précis. Il suffit de réaliser un mouvement uniforme du cristal et de mesurer l'intervalle de temps qui sépare les deux raies obtenues symétriquement sur les deux faces du système de plans réticulaires utilisé.

L'amplitude de la variation relative du courant enregistré augmente avec l'épaisseur du cristal qui n'est limitée que par l'effet d'absorption non sélective. Celle-ci, en diminuant le courant moyen, augmente le taux de fluctuation. Si ce taux devient trop grand, les raies sont déformées ou masquées.

Le dispositif a été essayé dans des conditions particulièrement simples avec une source de RaD (30 mC environ) en équilibre avec le RaE. Le rayonnement est constitué presque uniquement par la raie de 46,5 ekV du RaD et le fond continu de freinage du RaE.

La surface de la source est 2 × 15 mm et l'on utilise deux canaliseurs multicellulaires de 100 mm de longueur. La section des cellules est

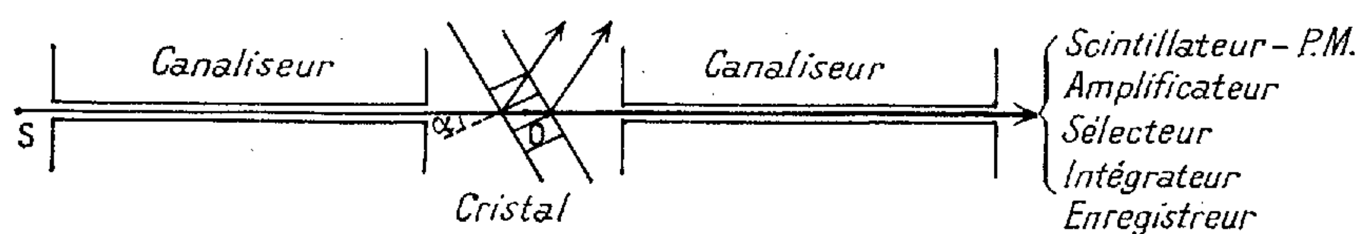
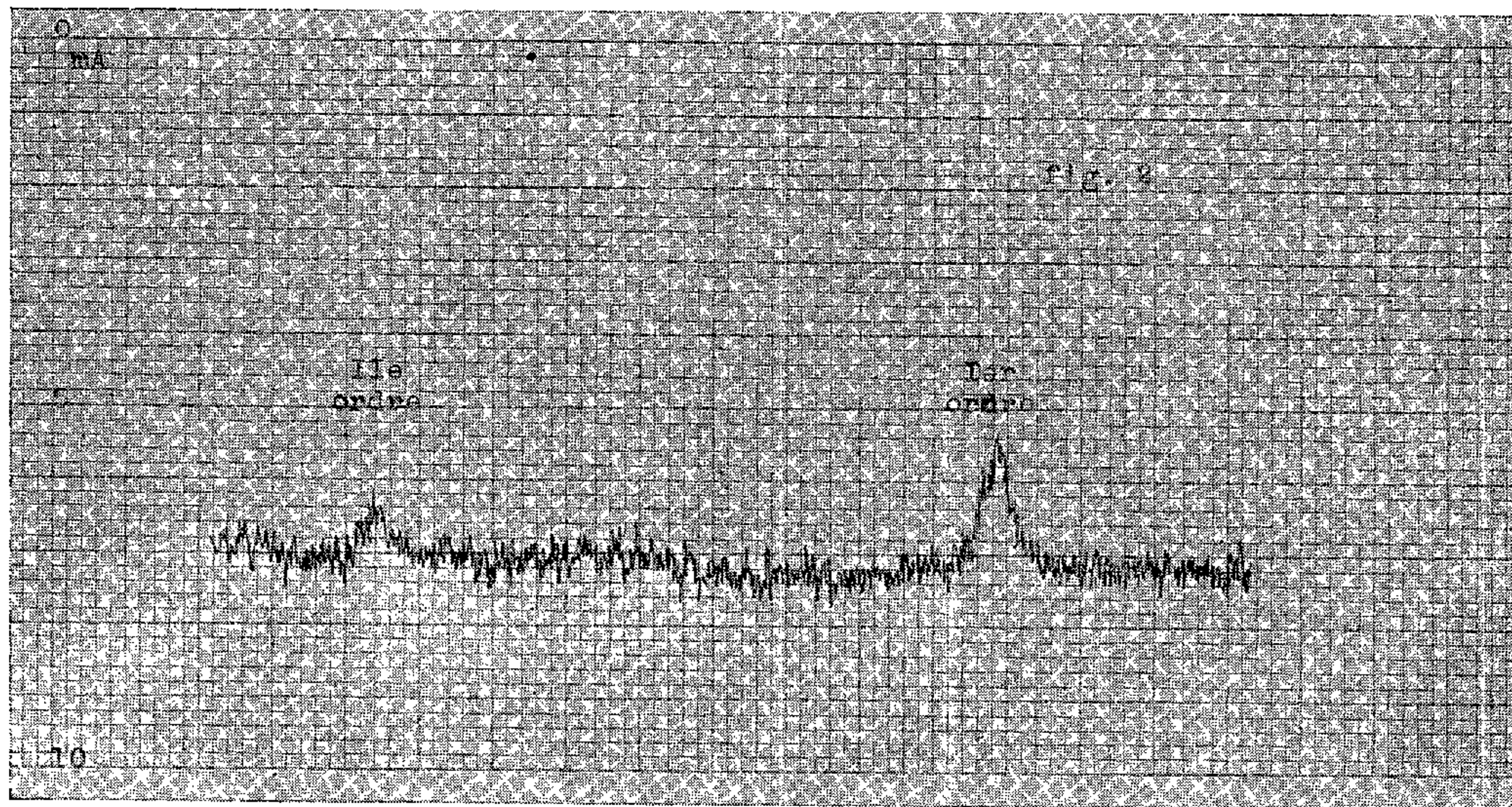


Fig. 1.

de 20 × 0,2 mm, elles sont séparées par des feuilles de 0,1 mm d'épaisseur. L'épaisseur totale des canaliseurs est de 2 mm.

Avec un cristal de ClNa de 6 mm d'épaisseur, en utilisant les plans (100) normaux aux faces de la lame, le taux moyen de comptage est environ 500 c/mn, la « hauteur » de la raie est 25 %.



On distingue bien le second ordre, ce qui indique que dans une même bande de sélecteur qui comprendrait deux raies on pourrait voir une raie dont l'intensité serait de l'ordre de 20 % de la raie principale.

L'enregistrement donné dans la figure 2 a été obtenu avec une vitesse angulaire du cristal d'environ 0,3 degré/h. La mesure des angles n'a pas été faite avec précision dans le montage d'essai actuellement réalisé. Les résultats se groupent bien autour de la valeur qui a été déterminée antérieurement (266 ± 0,13 UX) (²) avec des écarts de l'ordre de 0,5 UX.

La méthode présente l'avantage de permettre l'utilisation de sources de grande surface, l'épaisseur des canaliseurs pouvant être augmentée. Son principal défaut est que le pouvoir séparateur est défini par l'angle d'ouverture du canaliseur et celui-ci ne pourrait être réduit qu'en employant des sources plus intenses.

L'emploi de cristaux courbés présenterait certains avantages. On voit en effet une raie blanche fine dans le faisceau direct lorsqu'on fait le spectre du RaD avec un cristal courbé, mais l'épaisseur du cristal est limitée et le pouvoir réflecteur des plans utilisables est faible.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) M. FRILLEY, *Ann. Phys.*, 11, 1929, p. 483.

(2) G. T. EWAN et M. A. S. ROSS, *Nature*, 170, 1952, p. 760.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformations de structure de bioxydes de rhénium anhydre et hydraté.* Note (*) de MM. **Gérard Coeffier**, **Kalésory Traore** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On met en évidence l'identité de structure, entre ReO_2, $2H_2O$ obtenu par dismutation du rhénichlorure de potassium, et le perrhénate d'ammonium. Cette même structure apparaît, semble-t-il, dans une phase intermédiaire lors de la thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Il existe plusieurs modes d'obtention du bioxyde de rhénium ([1]) à ([4]). Deux formes cristallines de bioxyde anhydre ont déjà été signalées; une variété monoclinique ([5]) du type MoO_2, et une variété orthorombique ([4]), ([5]).

Cinq échantillons de bioxyde ont été préparés en utilisant deux de ces méthodes. Les échantillons I, II, III (*fig.* 1) ont été obtenus par thermolyse du perrhénate d'ammonium respectivement : sous atmosphère d'azote purifié et séché, sous vide permanent de 10^{-2} mm Hg, et sous argon spectroscopiquement pur. Ces décompositions ont été toutes faites à des températures n'excédant pas 400°C, et pendant une durée de 12 h. L'échantillon III a été de plus recuit à 600°C sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) pendant 24 h.



Fig. 1.

Le bioxyde hydraté a été obtenu par dismutation du rhénichlorure de potassium. Par chauffage sous vide aux environs de 500°C pendant une douzaine d'heures on obtient la forme déshydratée.

Les diagrammes de diffraction X de ces produits de composition voisine sont différents. Dans le cas des échantillons obtenus par thermolyse du perrhénate d'ammonium, on observe un affaiblissement progressif de certaines raies, allant jusqu'à leur disparition complète dans certains cas, selon les durées et températures de chauffe. Ceci est particulièrement sensible pour la raie correspondant à l'équidistance 3,39 Å, qui par ailleurs est la seule à ne pas pouvoir être indicée dans l'hypothèse d'une structure orthorombique. Cette équidistance déjà signalée comme caractéristique d'une variété non orthorombique du bioxyde de rhénium ([4]), ne disparaît pas encore totalement par chauffage sous vide à 600°C pendant 24 h. Ceci dénote que la transformation de structure n'est pas encore complète. On observe également le dédoublement de certaines raies, dédoublement qui disparaît sur le diagramme relatif à l'échantillon recuit (cliché III, *fig.* 1).

Le produit hydraté provenant de l'hydrolyse du rhénichlorure de potassium a une structure totalement différente des trois autres. Son diagramme de diffraction X (*fig.* 2, cliché II) est identique à celui du perrhénate d'ammonium (*fig.* 2, cliché I), dont la structure est du type scheelite ([6]). Signalons d'ailleurs que lors de la thermolyse du perrhénate d'ammonium,

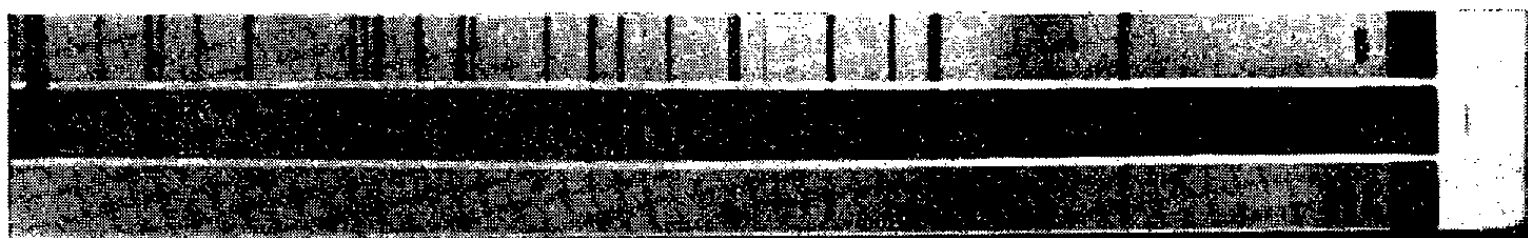


Fig. 2.

on conserve la structure du perrhénate même après une chauffe de 64 h à 300°C (*fig.* 2, cliché III) et bien que la perte de poids de l'échantillon soit déjà les deux tiers de celle attendue pour une décomposition complète.



Fig. 4.



Fig. 3.

On peut donc envisager ici aussi le passage par une structure de type scheelite avant l'obtention de ReO_2 orthorombique qui n'apparaît qu'à des températures au moins égales à 400°C.

Si nous voulons interpréter cette structure intermédiaire, rappelons que dans le type scheelite chaque groupe ReO_4^- est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les groupes NH_4^+. Dans le cas de la

structure type scheelite du bioxyde obtenu par dismutation du rhénichlorure et répondant sensiblement à la formule ReO_2, $2H_2O$, on peut envisager que les groupes NH_4^+ sont remplacés par des groupes H_3O^+; notons que les mesures de densité du produit hydraté conduisent à envisager 1 mol par maille élémentaire en prenant pour volume de la maille élémentaire le même volume que celui du perrhénate d'ammonium ([6]). L'identité des diagrammes de diffraction X du perrhénate d'ammonium et du produit obtenu par chauffage à 300°C du même perrhénate pourrait s'expliquer dès lors de deux manières différentes : soit qu'à cette température ([4]) une partie de l'azote provenant de la décomposition se trouve retenue dans le réseau, qui est ainsi maintenu dans sa forme primitive, soit qu'une partie de l'eau dégagée lors de la réaction, s'y trouve encore fixée.

Les mêmes différences de structure cristalline ressortent au microscope électronique entre le produit hydraté ayant la structure du perrhénate (*fig.* 3 : ReO_2, $2H_2O$), et celui obtenu par décomposition du perrhénate d'ammonium à plus de 400°C (*fig.* 4 : ReO_2 avec équidistance 3,39 Å).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) I. et W. NODDACK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 32.
([2]) W. BILTZ et G. A. LEHRER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 227.
([3]) S. TRIBALAT, *Rhénium et technétium*, monographie de Chimie physique, Gauthier-Villars, Paris.
([4]) A. DESCHANVRES, *Thèse*, Masson et Cie, Paris, 1959.
([5]) ARNE MAGNELI, *Acta Cristallographica*, 9, part. 12, 1956, p. 981 et 1040.
([6]) J. BEINTEMA, *Z. Kristall.*, 97, 1937, p. 300-322.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la lumière polarisée circulaire sur une solution de glucose.* Note de M. **Paul Corriez**, présentée par M. Jean Wyart.

Une solution de glucose, dont la composition était la suivante :

Glucose anhydre	200 g
Merseptyl [1] à 1 %	10 ml
Eau distillée quantité suffisante pour	1 000 ml

a été exposée à un faisceau de lumière polarisée circulaire soit droite, soit gauche.

Le dispositif utilisé comportait :

1° une lampe à vapeur de mercure (Philips 500 W; flux lumineux : 15 000 lm environ);

2° une cuve à faces parallèles à circulation d'eau, destinée au refroidissement;

3° un premier polaroïd donnant de la lumière polarisée rectiligne (plan de vibration horizontal);

4° un second polaroïd, quart d'onde, dont l'axe lent était orienté à 45°, dans un sens ou dans l'autre.

Au cours des expositions, qui duraient, jusqu'à 400 h, des prélèvements étaient opérés et des mesures polarimétriques étaient effectuées sur ces prélèvements : les rotations polarimétriques A étaient mesurées en tube de 4 dm de long, pour la raie D du sodium, à l'aide d'un polarimètre Zeiss à cercle gradué à 0° 01.

Les résultats obtenus pour deux séries d'expériences et des irradiations en lumière polarisée circulaire, soit droite, soit gauche, sont donnés dans les tableaux suivants, où figurent les rotations A pour des solutions exposées, et pour des solutions témoins, non exposées.

Lumière polarisée circulaire gauche.

T (h).	A° (solution irradiée).	A° (solution témoin).
0	42°03	42°03
100	41 92	41 97
200	41 70	41 99
300	41 00	42 00
400	39 66	42 04

Lumière polarisée circulaire droite.

T (h).	A° (solution irradiée).	A° (solution témoin).
0	42°00	42°00
100	44 31	41 90
200	44 89	41 92
300	45 35	41 95
400	45 65	42 00

On peut constater que les rotations A, diminuent avec les temps d'exposition, pour les solutions irradiées en lumière polarisée gauche, et augmentent dans le cas de la lumière circulaire droite.

Ce fait peut être rapproché d'une hypothèse d'Amand Valeur [2] qui expliquait la formation des divers acides lactiques, droit, gauche, ou racémique, lors de la scission de la molécule de glucose en deux molécules d'acide lactique, sous diverses influences.

Cette scission se produirait par oxydation en un groupement carboxyle CO_2H, et par réduction en un groupe méthyl CH_3, des groupes 1, 3, 4 ou 6 du glucose, tout en conservant, pour les deux molécules d'acide lactique formé, les carbones 2 et 5 qui sont tous les deux asymétriques.

En acceptant ce schéma, l'augmentation de la rotation A en lumière circulaire droite, peut être interprétée par la formation d'acide lactique droit, et la diminution de A, observée lors de l'irradiation en lumière circulaire gauche, par la formation d'acide gauche; ceci serait conforme aux principes de Curie sur les causes et les effets dans la symétrie des phénomènes physiques.

La mise en évidence de la formation d'acide lactique, que j'espère réaliser, n'a pas encore été, dans nos essais, mise directement en évidence, mais il faut noter cependant que, systématiquement, le pH des solutions irradiées est inférieur au pH des solutions témoins :

Par exemple :

	pH.
Solution irradiée 200 h	5,45
» témoin »	5,92
» irradiée 400 h	5,20
» témoin »	5,70

(1) Le « merseptyl » est un antiseptique nécessaire pour empêcher l'altération des solutions de glucose par culture ou fermentation.

Il a pour formule :

Acide éthylmercurithiosalicylique	1 g
Monoéthanolamine	1 g
Borate de sodium	0.50
Eau distillée quantité suffisante pour	100 ml

(2) A. VALEUR, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 23, 1921, p. 252.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionisation de l'eau dans un champ électrique intense.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

A l'aide des valeurs expérimentales de la conductibilité initiale limite obtenues dans l'eau pure, sous des champs atteignant la valeur critique de claquage, on met en évidence l'accroissement de la dissociation du liquide, dû à l'énergie électrostatique fournie par le champ appliqué.

Nous avons vérifié dans une Note précédente ([1]), que la variation d'enthalpie libre d'ionisation de l'eau pure peut être mise sous la forme $\Delta G = A + (B/\varepsilon)$, dans laquelle le terme B/ε correspond à l'énergie électrostatique de création, puis de séparation des ions résultants. A toute température, sous la pression ordinaire, on trouve ΔG^0 cal $= 16\,250 + 5\,938\ 10^2/\varepsilon(T)$ L'énergie d'ionisation ramenée à une molécule est $W = \Delta G/N = 1{,}043$ eV, à 25°C; dont 0,337 eV d'origine purement électrostatique.

Un champ électrique intense appliqué au liquide doit donc apporter une contribution énergétique δW, à l'ionisation d'une molécule. La constante de dissociation dans un champ nul étant donnée par $K_0 = \exp(-W/kT)$, elle devient dans un champ suffisamment élevé : $K = K_0 \exp(\delta W(kT)$; δW étant l'apport énergétique électrostatique dû au champ, dont le calcul est analogue à celui de l'émission thermoélectronique renforcée. On trouve

$$\partial W = \frac{e^2}{\varepsilon x_0} + e E x_0 = 2\, e^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$$

et $x_0 = (e/\varepsilon E)^{1/2}$ représente la distance de séparation des ions au maximum de la barrière de potentiel relative à la dissociation.

Notons que cette expression appliquée en 1941 par H. J. Plumley ([2]) aux diélectriques liquides, non polaires, à l'état pur, trouve ici sa pleine justification car l'eau est effectivement dissociée en l'absence de tout champ extérieur et la valeur de K_0 est bien connue.

Le champ électrique E étant donné en volts par centimètre, on trouve

$$x_0 = \frac{4\,250}{E^{\frac{1}{2}}} \text{ (en Å)}, \quad \delta W = 85.10^{-6}\, E^{\frac{1}{2}} \text{ (en eV)} \quad \text{et} \quad K_{(25°C)} = K_{0(25°C)} \exp\left(32.10^{-4}\, E^{\frac{1}{2}}\right).$$

Nous avons tracé le schéma suivant, pour une valeur de $E = 10^6$ V/cm, alors $x_0 = 4{,}25$ Å (qui est bien supérieur à la somme des rayons ioniques du proton et de l'oxhydrile), $\delta W = 0{,}085$ eV et $K_{25°C} = K_{0,25°C} \times 24{,}5$.

Puisque dans l'eau pure, les ions sont en concentration si faible que leur mobilité est indépendante du champ électrique appliqué, on peut espérer retrouver les variations du taux d'ionisation avec le champ, par la mesure

directe de la conductibilité électrique. Celle-ci est proportionnelle à la racine carrée de K et, par suite,

$$\sigma_l = \sigma_{0,l} \exp\left[\frac{e^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right], \quad \text{à } 25^{\circ}\text{C} \qquad \sigma_{0,l} = 5,5 . 10^{-8}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

et

$$\log_{10} \sigma_l = -7,26 + 6,95 . 10^{-4}\,(E_{V/cm})^{\frac{1}{2}}.$$

Des mesures ont été faites avec de l'eau éluée sur résines échangeuses d'ions appropriées, de manière à retrouver la conductibilité minimale indiquée plus haut. La cellule faisant partie intégrante du circuit de recyclage

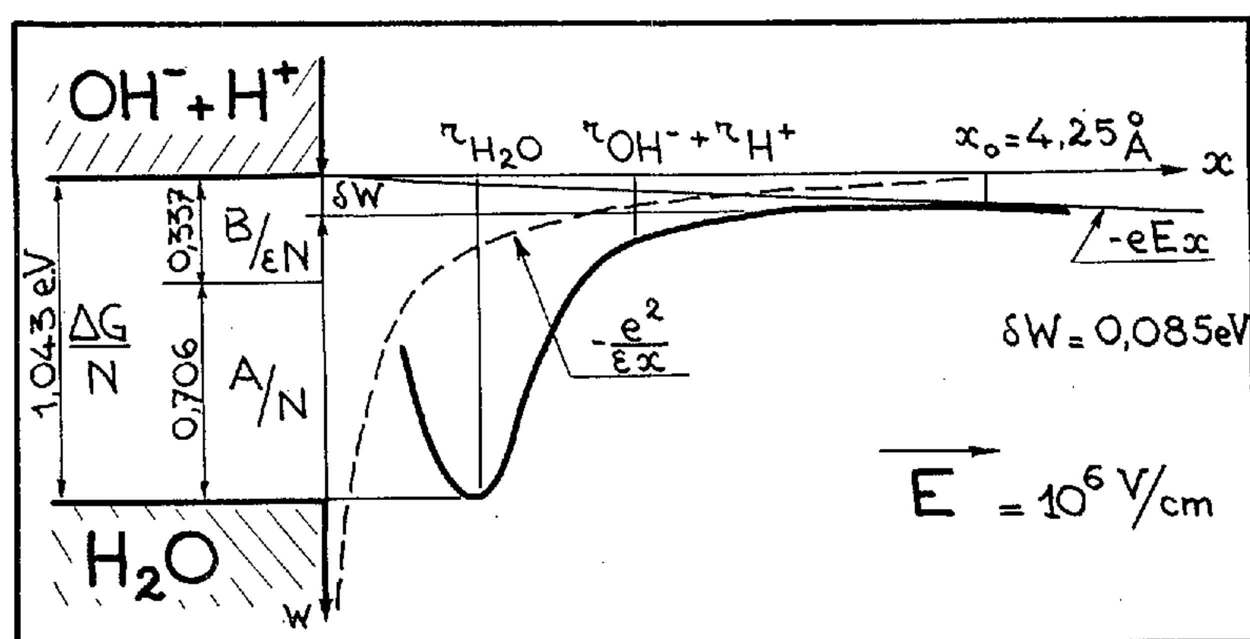


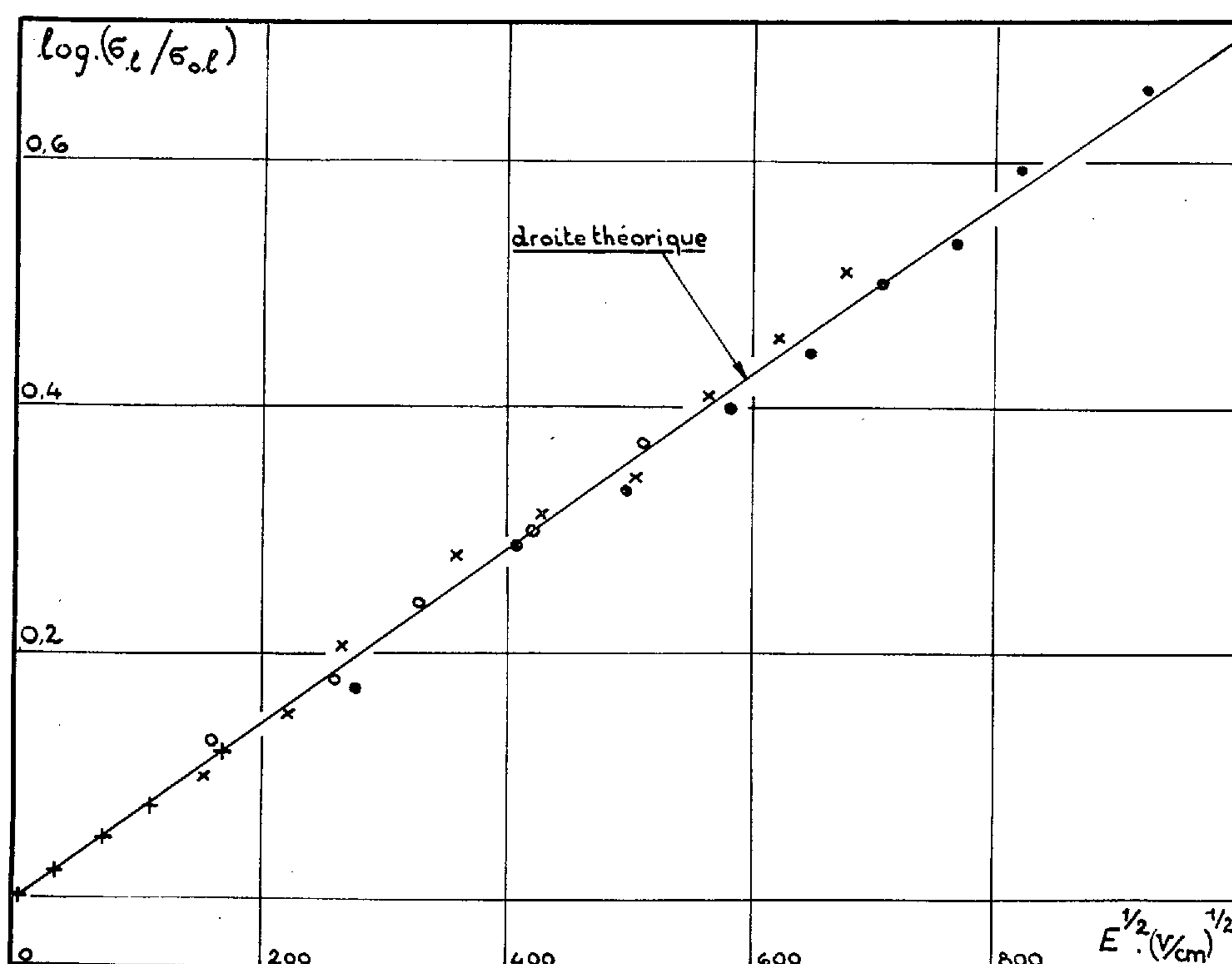
Schéma I. — Barrière de potentiel relative à l'ionisation d'une molécule d'eau à 25°C, dans un champ de 10^6 V/cm.

réalisé en pyrex et téflon, nous avons employé des électrodes d'acier inoxydable, polies, planes et parallèles, dont les bords étaient profilés; leur distance variant de 30 à 1500 μ, une source de tension de 5 000 V permet de dépasser 1 million de volts par centimètre. De tels champs ne peuvent être appliqués au liquide que pendant un intervalle de temps très court, de l'ordre des fractions de milliseconde, ne serait-ce qu'à cause de l'échauffement par effet Joule qui conduirait au claquage thermique. Un générateur d'impulsions a été construit, capable de délivrer un signal haute tension rectangulaire dont la durée est comprise entre 0,5 et 20 μs.

Les valeurs des quantités d'électricité, lues au galvanomètre balistique, pour différentes largeurs d'impulsion unique traversant la cellule, ont montré qu'aux champs très intenses le courant ne demeure constant que pendant les premières microsecondes seulement, puis croît pour devenir, d'une manière discontinue, pratiquement infini lors du claquage.

Ces observations sont en accord avec les hypothèses de W. D. Edwards ([3]) relatives au claquage de l'eau qu'il a étudié dans des conditions à peu près identiques.

Nous avons relevé les conductibilités initiales sous champ croissant et, malgré les imprécisions inhérentes à de telles mesures très proches du champ critique, nous avons pu obtenir une vérification satisfaisante de l'équation mentionnée plus haut. La courbe suivante le montre.



Courbe II. — Comparaison des valeurs expérimentales obtenues sous différents champs, de la conductibilité électrique de l'eau pure, avec la courbe théorique

$\log(\sigma_l/\sigma_{0,l}) = 6{,}95 \cdot 10^{-4}\, E^{1/2} V^{1/2} . \mathrm{cm}^{-1/2}$.

Écartement des électrodes planes :

1500 μ +, 170 μ O, 80 μ ×, 30 μ ●

Nous voyons ainsi que dans l'eau, l'accroissement de la conductibilité initiale, dû au champ électrique appliqué provient d'une ionisation plus importante du liquide; s'il existe un courant initial sous champ fort, dû à une émission électronique prenant naissance au voisinage des électrodes, il demeure négligeable devant le courant ionique mesuré.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) G. Brière et N. Félici, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1011.

(2) H. J. Plumley, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 200.

(3) W. D. Edwards, *Canad. J. Phys.*, 29, 1951, p. 310.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

PHYSICOCHIMIE. — *Influence de la vitesse spatiale des gaz réducteurs sur la transformation allotropique du cobalt.* Note (*) de M. **Michel Figlarz**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence de deux variétés allotropiques du cobalt, soit :
— une forme hexagonale compacte α
— une forme cubique à faces centrées β
fut découverte par Hull (1) en 1921.

On sait, à la suite des nombreux travaux qui suivirent cette découverte, que la phase cubique existe seule au-dessus de 500°C environ; néanmoins l'examen d'échantillons d'histoires très diverses montre que d'importantes quantités de la phase β coexistent à froid avec la phase hexagonale et cet état diphasique caractérise généralement le métal.

Edwards, Lipson et Wilson (2) ont établi que la régularité dans le réseau hexagonal, caractérisé par un empilement de couches d'atomes telles que ABAB... pouvait être entachée de défauts d'empilement. La succession des plans d'atomes est alors du type ABAB... ABACAC... ACBABA..., le glissement de couches entières d'atomes introduisant des séquences du type cubique. Les clichés de diffraction sont anormaux à cause de la présence de ces fautes d'empilement dans la phase hexagonale. Ces auteurs ont montré que seules restent nettes les raies pour lesquelles $1/3\ (h - k)$ est entier ou $l = 0$.

L'étude de ce problème a donné lieu à de très nombreux travaux (3) portant sur l'effet des traitements mécaniques à froid et thermiques sur la transformation du cobalt.

Michel et collaborateurs (4) ont mis en lumière le rôle des éléments en insertion sur la transformation allotropique.

Nous avons indiqué précédemment (5), les conditions d'élaboration de poudres de cobalt morphologiquement différentes par décomposition thermique en atmosphère d'hydrogène d'une série de complexes.

La présente étude expose les résultats obtenus quant à l'influence de la vitesse spatiale du gaz réducteur sur la transformation allotropique considérée.

Les poudres sont préparées par pyrolyse jusqu'à 350°C du nitrate carbonatopentammine-cobaltique en atmosphère d'hydrogène ou d'azote hydrogéné à 25 %. On opère avec un four horizontal, la vitesse de chauffe est de 2°C/mn. Les échantillons, 5 g de produit, sont placés dans de grandes nacelles en pyrex (longueur : 110 mm; largeur : 32 mm; hauteur : 25 mm), de façon à travailler sur des couches minces et à prévenir toute surchauffe locale.

Les débits utilisés sont compris pour l'hydrogène entre 30 000 et 850 ml/h et pour l'azote hydrogéné entre 14 200 et 2 800 ml/h.

Les clichés de poudres sont effectués sur les échantillons scellés dans des tubes Lindenman de 3/10e de millimètre de diamètre afin d'éviter un travail mécanique des poudres qui pourrait résulter d'un autre mode de préparation des bâtonnets.

On use d'une chambre Debye-Scherrer standard de 240 mm de diamètre, avec un monochromateur à lame courbée. Les clichés sont effectués avec le rayonnement FeK_α. Les temps de pose sont de 14 h; quelques clichés sont posés 24 h (*fig.* 1). Les intensités des raies sont mesurées par photométrage des clichés (microphotomètre Kodak-Vassy, grandissement 3,5) (*fig.* 2). Le calcul du pourcentage respectif des deux phases est basé sur la méthode de Sage et Guillaud [6] qui utilise les raies (200) et $(10\bar{1}1)$.

L'étude systématique de l'influence de la vitesse spatiale du gaz réducteur montre qu'il est possible de préparer à volonté des échantillons contenant des proportions variables de cobalt cubique (tableaux I et II).

TABLEAU I.

Débit hydrogène (ml/h).	Cobalt cubique (%).	Débit hydrogène (ml/h).	Cobalt cubique (%).
30 000	0	1 500	65
3 000	10	920	77
2 500	9	850	65
2 000	26		

Pour les débits inférieurs, la réduction est incomplète.

Ces expériences indiquent que le pourcentage de la forme cubique β varie en sens inverse de la vitesse spatiale du gaz.

La réduction par l'azote hydrogéné fait apparaître un phénomène nouveau, le métal obtenu pour des débits inférieurs à 5 000 ml/h environ est *pyrophorique*; il en est de même pour les mélanges cobalt plus oxyde élaborés pour des débits inférieurs à 2 800 ml/h.

TABLEAU II.

Débit azote hydrogéné (ml/h).	Cobalt cubique (%).	Débit azote hydrogéné (ml/h).	Cobalt cubique (%).
14 200	0	4 700	41 (pyrophorique)
8 000	0	3 700	48 »
5 600	20	2 830	38 »

Les résultats que Michel et collaborateurs [4] ont établis : stabilisation de la forme cubique par insertion d'azote ou d'hydrogène, devraient nous conduire à penser que plus la vitesse du gaz réducteur est grande plus la proportion de cobalt cubique est importante : la variation s'effectue en sens inverse et aux grands débits correspond du cobalt purement hexagonal. Il faut cependant noter qu'intervient ici un autre gaz, résultant de la pyrolyse du complexe : le gaz ammoniac également capable de s'insérer

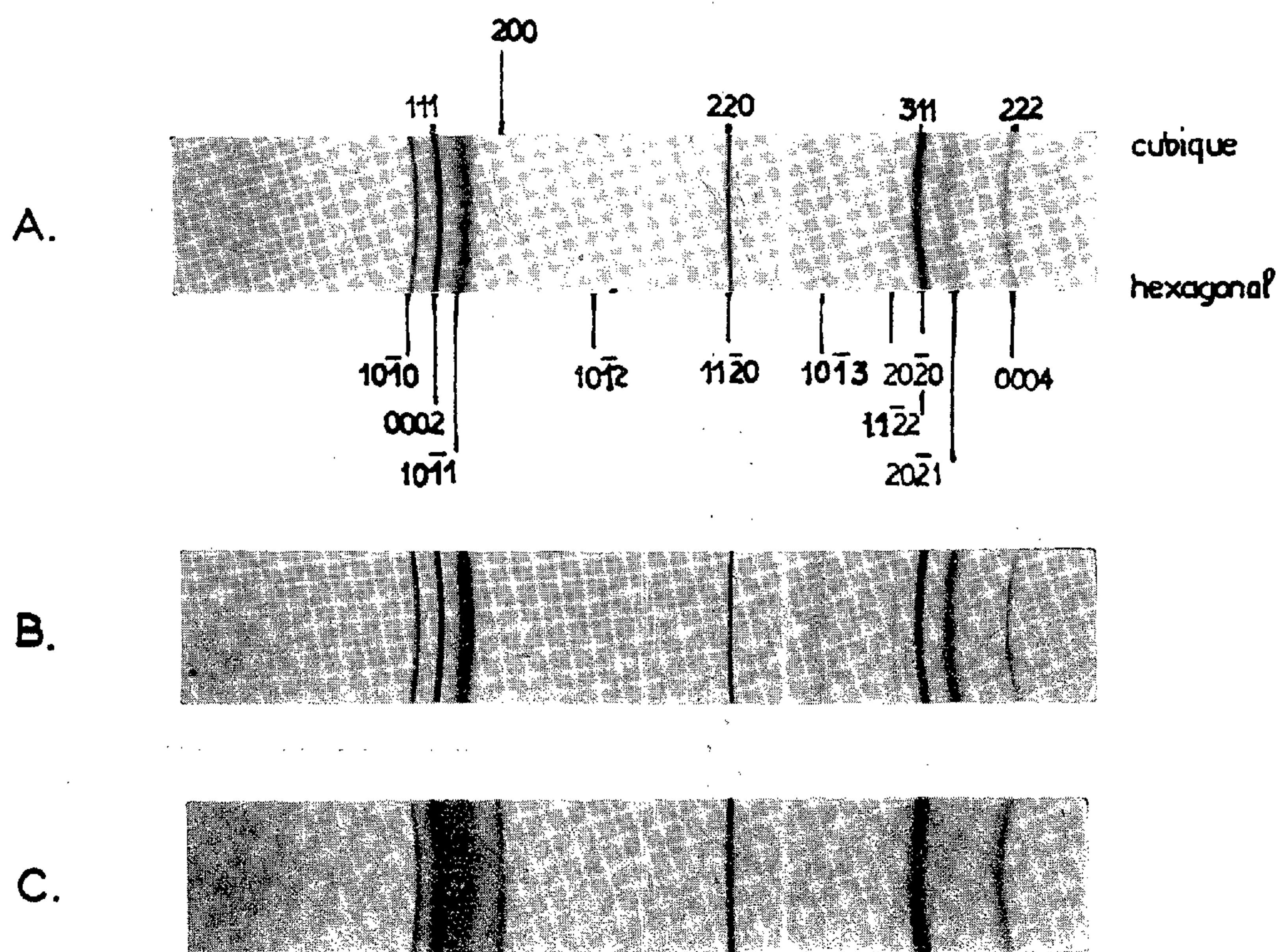


Fig. 1. — A, $D_{N_2+H_2} = 5\,600$ ml/h; B, $D_{H_2} = 30\,000$ ml/h; C, $D_{H_2} = 850$ ml/h.

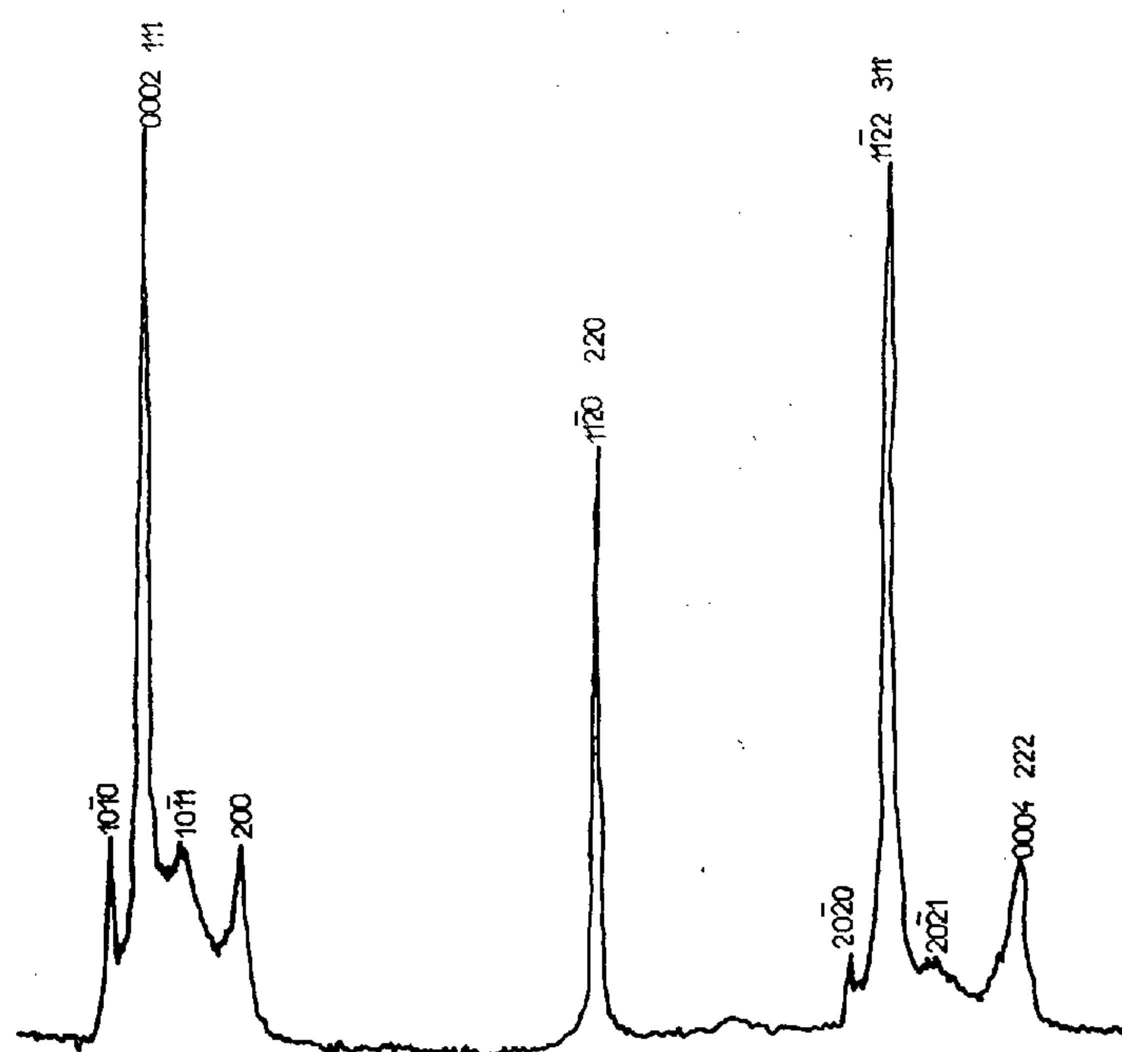


Fig. 2. — Cobalt sous hydrogène : D_{H_2}, 1500 ml/h.
FeK_α monochromatisé, 28 kV, 5 mA, pose : 24 h.

dans le réseau du cobalt. Cet ammoniac ne provoque toutefois pas la nitruration du cobalt obtenue par Terao (7) en travaillant sur des couches très minces par passage de gaz ammoniac à des températeurs variables (200-350°C). Nous avons donc effectué des prélèvements réguliers au cours de la décomposition et les clichés de rayons X confirment la non réaction de l'ammoniac.

Le rôle des éléments en insertion semble plus complexe que celui attribué par Michel, puisque permettant des modifications structurales très *variées* de la maille du cobalt.

Jusqu'alors ces variations structurales étaient liées soit à la température de réduction, soit à l'histoire du cobalt préparé; nous avons mis en évidence l'existence d'un troisième facteur d'une très grande souplesse d'emploi : la vitesse spatiale des gaz réducteurs.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. W. HULL, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 571.

(2) O. S. EDWARDS, H. LIPSON et A. J. C. WILSON, *Proc. Roy. Soc.*, 180, 1942 (A), p. 268.

(3) Parmi lesquels : A. E. VAN ARKEL, *Reine Metalle*, Berlin, Springer, 1939, p. 330; O. S. EDWARDS et H. LIPSON, *J. Inst. Metals*, 69, 1943, p. 177; A. LANNERS et R. BRECKPOT, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 217; H. BIBRING, F. SEBILLEAU et C. BUCKLE, *J. Inst. Metal*, 87, 1958, p. 71; C. R. HOUSKA, B. L. AVERBACH et M. COHEN, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 81.

(4) A. MICHEL, J. DRAIN et R. BRIDELLE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 107.

(5) M. FIGLARZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 2040.

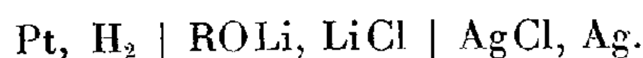
(6) M. SAGE et CH. GUILLAUD, *Rev. Met.*, 47, n° 2, 1950, p. 139.

(7) N. TERAO, *Mémoires Scientifiques, Rev. Metallurg.*, 57, n° 2, 1960, p. 96.

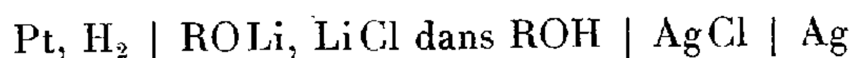
(*Laboratoire de Chimie des Solides, Sorbonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Produits d'autoprotolyse de l'éthanol, du n-propanol et de l'isopropanol.* Note (*) de MM. **André Tézé** et **Robert Schaal**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les produits d'autoprotolyse de ces solvants ont été mesurés à 20 et 25°C en utilisant des chaînes d'électrodes du type


$$\mathrm{Pt,\ H_2 \mid ROLi,\ LiCl \mid AgCl,\ Ag.}$$

L'utilisation de la chaîne d'électrode du type


$$\mathrm{Pt,\ H_2 \mid ROLi,\ LiCl\ dans\ ROH \mid AgCl \mid Ag}$$

permet de calculer les produits d'autoprotolyse de l'éthanol, du *n*-propanol et de l'isopropanol, car les potentiels normaux de l'électrode à chlorure d'argent y ont été mesurés récemment à 20 et 25° ([1]). Cette pile avait déjà été employée pour mesurer le produit ionique de l'eau ([2]), mais actuellement, seul le produit d'autoprotolyse de l'éthanol à 25°C a été déterminé par Danner ([3]), en utilisant des chaînes avec jonction liquide ($K_S = 7{,}8.10^{-20}$).

La force électromotrice de la chaîne ci-dessus est donnée par la formule

$$E = \pi^0_{AgCl} + \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,\frac{m_{RO^-}}{m_{Cl^-}} + \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,\frac{\gamma_{RO^-}}{\gamma_{Cl^-}\,a^2_{ROH}} - \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,K_S$$

en appelant a_{ROH} l'activité des molécules d'alcool non dissociées, K_S le produit des activités $(RO^-).(ROH_2^+)$ de l'équilibre


$$2ROH \rightleftharpoons RO^- + ROH_2^+$$

et γ les coefficients d'activité individuels des ions.

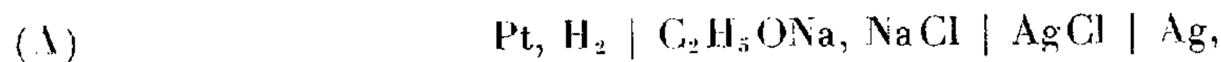
Lorsque la force ionique du milieu tend vers zéro, cette activité, a_{ROH},tend vers 1 (solvant pur) et le terme en coefficient d'activité s'annule. La meilleure méthode d'extrapolation a été décrite par Harned ([2]) : elle consiste à porter

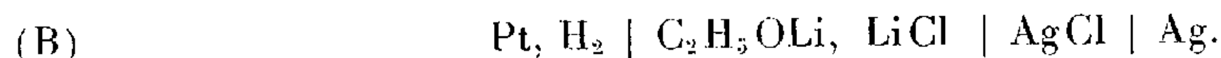
$$Y = \frac{(E - \pi^0)\,F}{2{,}303\,RT} + \log\frac{m_{Cl^-}}{m_{RO^-}}$$

qui est pratiquement proportionnel à μ ($\mu = 1/2\ m_i\, z_i^2$ = force ionique).

Le produit d'autoprotolyse est déterminé par extrapolation linéaire.

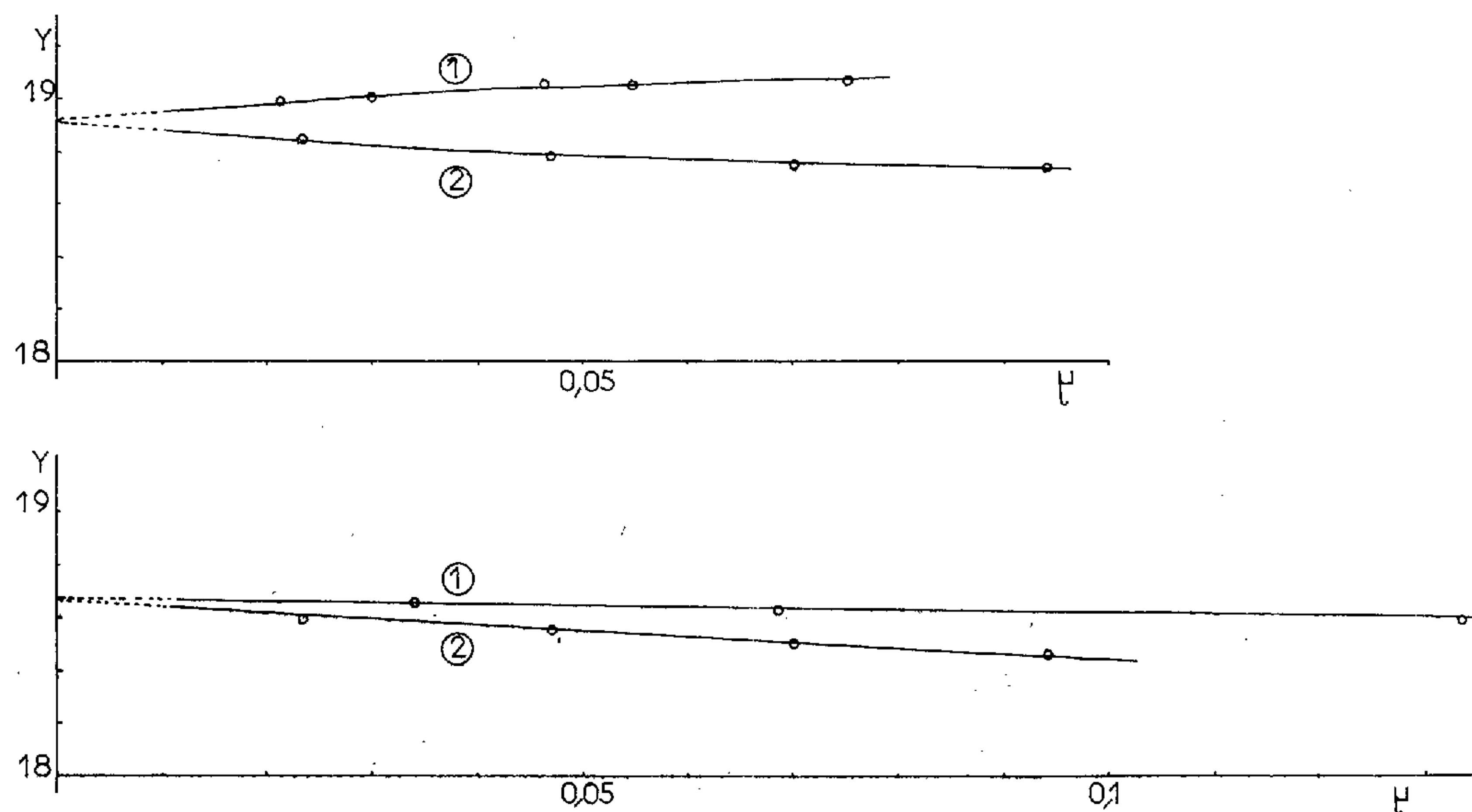
Dans le cas de l'éthanol, deux piles différentes ont été étudiées :


(A) $\mathrm{Pt,\ H_2 \mid C_2H_5ONa,\ NaCl \mid AgCl \mid Ag,}$


(B) $\mathrm{Pt,\ H_2 \mid C_2H_5OLi,\ LiCl \mid AgCl \mid Ag.}$

Pour les deux autres alcools, seules les chaînes du type (B) ont pu être utilisées, par suite de l'insolubilité du chlorure de sodium.

Sur la figure nous avons représenté les résultats obtenus pour l'éthanol aux deux températures de 20 et 25° par les deux piles (A) et (B).



Les résultats obtenus dans le propanol et l'isopropanol sont indiqués dans les tableaux I et II.

Tableau I. — *Propanol*

t (°C).	m_{Cl^-}.	m_{RO^-}.	$\log \frac{m_{Cl^-}}{m_{RO^-}}$.	E.	$\frac{E-\pi^0}{k}$.	μ.	Y.
20	0,0107	0,0144	—0,129	1,0390	19,44	0,0251	19,31
	0,0188	0,0216	—0,058	1,0330	19,34	0,0404	19,28
	0,0268	0,0216	0,094	1,0240	19,19	0,0484	19,28
	0,0348	0,0360	—0,016	1,0300	19,29	0,0708	19,27
	0,0456	0,0432	0,024	1,0270	19,24	0,0888	19,26
25	0,00805	0,0072	0,048	1,0325	19,18	0,01525	19,23
	0,0161	0,0144	0,048	1,0315	19,15	0,0305	19,20
	0,0268	0,0288	—0,032	1,0350	19,22	0,0556	19,19
	0,0348	0,036	—0,014	1,0340	19,21	0,0708	19,19

Tableau II. — *Isopropanol.*

t (°C).	m_{Cl^-}.	m_{RO^-}.	$\log \frac{m_{Cl^-}}{m_{RO^-}}$.	E.	$\frac{E-\pi^0}{k}$.	μ.	Y.
20	0,0099	0,0048	0,315	1,0900	20,45	0,0147	20,76
	0,008	0,009	—0,052	1,1075	20,75	0,017	20,70
	0,019	0,0042	0,655	1,0670	20,05	0,0232	20,71
	0,0099	0,0154	—0,19	1,1155	20,90	0,0253	20,71
	0,0199	0,0076	0,418	1,0790	20,26	0,0275	20,68
	0,0295	0,003	1	1,0430	19,64	0,0325	20,64
25	0,0078	0,007	0,046	1,0880	20,46	0,0148	20,50
	0,008	0,014	—0,244	1,1000	20,66	0,022	20,42
	0,0199	0,014	0,153	1,0750	20,24	0,0339	20,38
	0,0199	0,021	—0,022	1,0800	20,32	0,0409	20,30
	0,0299	0,0259	0,039	1,0730	20,20	0,0558	20,24

Les valeurs de pK_S et K_S à 20 et 25°, exprimées en molalités et en molarités, sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

		20°.		25°.	
		mole².l⁻².	mole².kg⁻².	mole².l⁻².	mole².kg⁻².
Éthanol	pK_S	19,15	18,95	18,88	18,67
	K_S	$7,1 \cdot 10^{-20}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$	$1,32 \cdot 10^{-19}$	$2,14 \cdot 10^{-19}$
Propanol	pK_S	19,52	19,33	19,43	19,24
	K_S	$3,02 \cdot 10^{-20}$	$4,67 \cdot 10^{-20}$	$3,72 \cdot 10^{-20}$	$5,75 \cdot 10^{-20}$
Isopropanol	pK_S	21,05	20,84	20,80	20,58
	K_S	$8,9 \cdot 10^{-22}$	$1,45 \cdot 10^{-21}$	$1,59 \cdot 10^{-21}$	$2,63 \cdot 10^{-21}$

La valeur trouvée pour l'éthanol à 25° est un peu supérieure en K_S à celle donnée par Danner et en diffère environ de $\Delta pK_S = 0,23$. L'isopropanol présente un produit d'autoprotolyse nettement plus faible (100 fois environ) ce qui correspond aux différences d'acidité constatées entre ces alcools (4), (5), en admettant que leurs basicités sont du même ordre.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Tézé et R. Schaal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3995.

(2) H. S. Harned et B. B. Owens, *The physical Chemistry of electrolytic Solutions*, New-York, 1950.

(3) P. S. Danner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2832.

(4) C. Vermesse-Jacquinot, R. Schaal et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2030.

(5) C. Gadet, R. Schaal, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2171.

(Laboratoire de Chimie, IV, P. C. B., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'effet Peltier électrolytique sur le système amalgame de zinc-sulfate de zinc.* Note (*) de M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous définissons la chaleur molaire de Peltier électrolytique Π_i comme étant la quantité de chaleur mise en jeu par passage réversible, du sein d'une phase I au sein d'une autre phase II, d'une mole de l'ion i électroactif déterminant la tension de l'électrode I/II.

La grandeur accessible expérimentalement comporte deux parties distinctes :

1. La chaleur molaire de transfert L_i mise en jeu par passage, de I vers II, d'une mole de l'ion i, de valence z_i, au travers la double couche électrochimique

$$L_i = T\,\Delta S_i = -T\left(\frac{\partial\,\Delta G_i}{\partial T}\right)_p = -T\,\frac{\partial(\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}})}{\partial T} = -z_i F T\,\frac{\partial(\varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}})}{\partial T};$$

μ_i^{I} et μ_i^{II} sont les potentiels chimiques de l'ion i dans I et II;
φ^{I} et φ^{II} sont les potentiels électriques intérieurs des phases I et II;
ΔS_i est la variation d'entropie de la réaction électrochimique globale (comprenant le transfert proprement dit aussi bien que l'électrocristallisation, l'hydratation, la diffusion, etc.) et ΔG_i l'enthalpie libre chimique de la réaction.

2. Parce qu'une électrode est un système thermodynamique ouvert, on doit tenir compte des échanges énergétiques de ce système avec son entourage. Lors de la mesure expérimentale de Π_i par exemple, par suite du passage d'un courant, chacun des ions qui participe au transport du courant, proportionnellement à sa mobilité, se déplace au sein de l'une ou l'autre phase. Ainsi, par polarisation anodique, les différents anions de la solution se dirigent vers l'électrode, les cations s'en éloignent tandis que, dans la phase métallique, les électrons s'éloignent de l'interface. On appelle chaleur molaire de transport Q_i^* la quantité de chaleur reçue par le système ouvert, à température et pression constantes, pour chaque mole du constituant i quittant le système.

Selon la théorie de E. Lange ([1]), la chaleur de Peltier électrolytique pour l'électrode amalgame de zinc (I)-solution (II) de sulfate de zinc en présence de sulfate de sodium normal (en tant qu'électrolyte support) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Pi_{Zn^{++}}^{\mathrm{I/II}} = 2FT\,\frac{\partial(\varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}})}{\partial T} - 2Q_e^{*\mathrm{I}} - 2\,t_{Na^+}Q_{Na^+}^{*\mathrm{II}} + t_{SO_4^=}Q_{SO_4^=}^{*\mathrm{II}}, \quad (1)$$

t_{Na^+} et $t_{SO_4^=}$ sont les nombres de transport des ions Na^+ et $SO_4^=$, négligeant ainsi la contribution des ions Zn^{++} au transport du courant dans la

phase II (²), comme celle des ions zinc dans la phase métallique. Q^{*I}_{e}, $Q^{*II}_{Na^+}$, $Q^{*II}_{SO_4^=}$ sont les chaleurs molaires de transport de l'électron et des ions Na^+ et $SO_4^=$ dans leur phase respective.

Dans une Note antérieure (³), nous avons indiqué notre méthode de

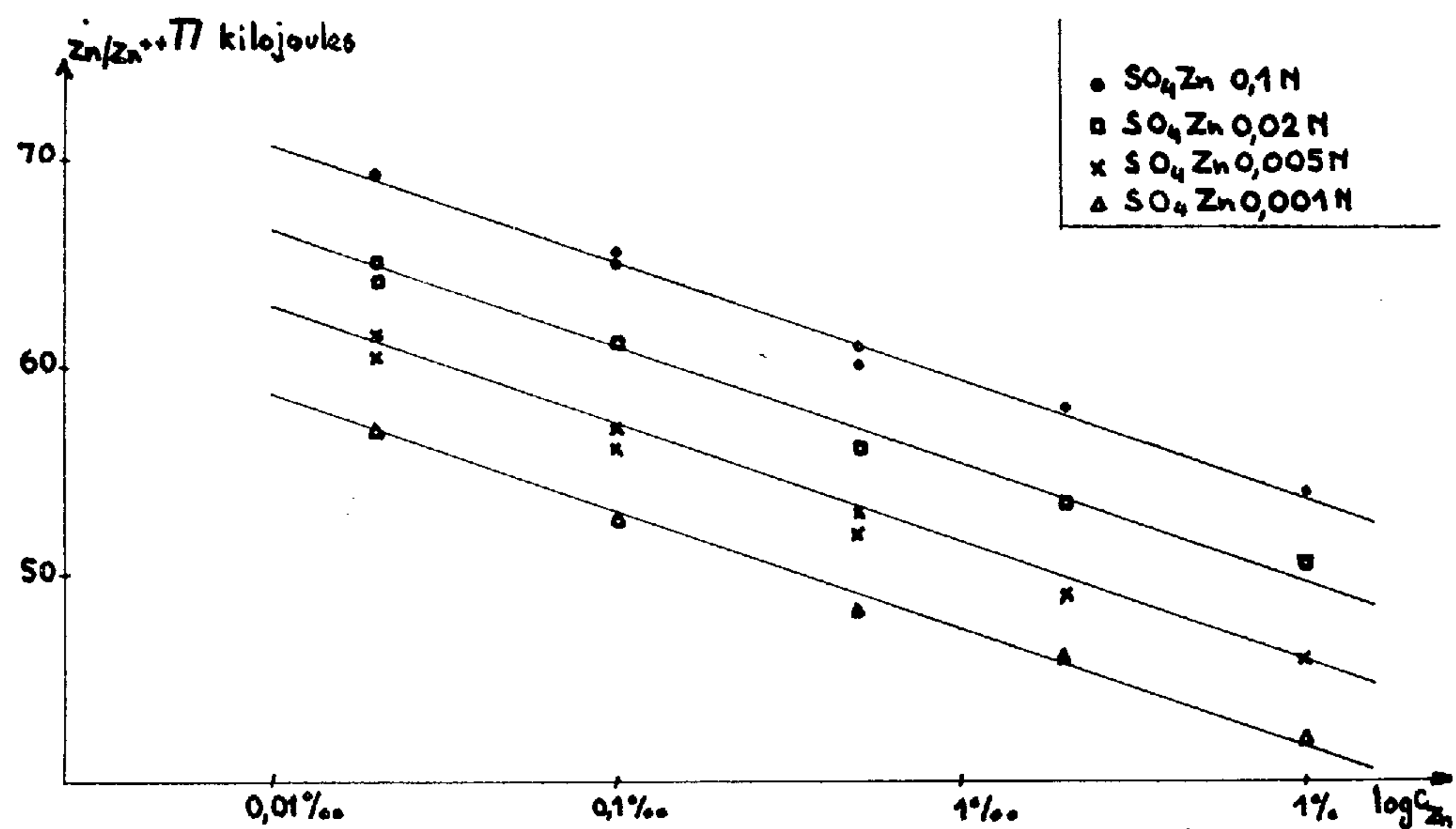


Figure 1 : Chaleur de Peltier molaire Zn(Hg)/Zn++
Variation avec la concentration de l'amalgame

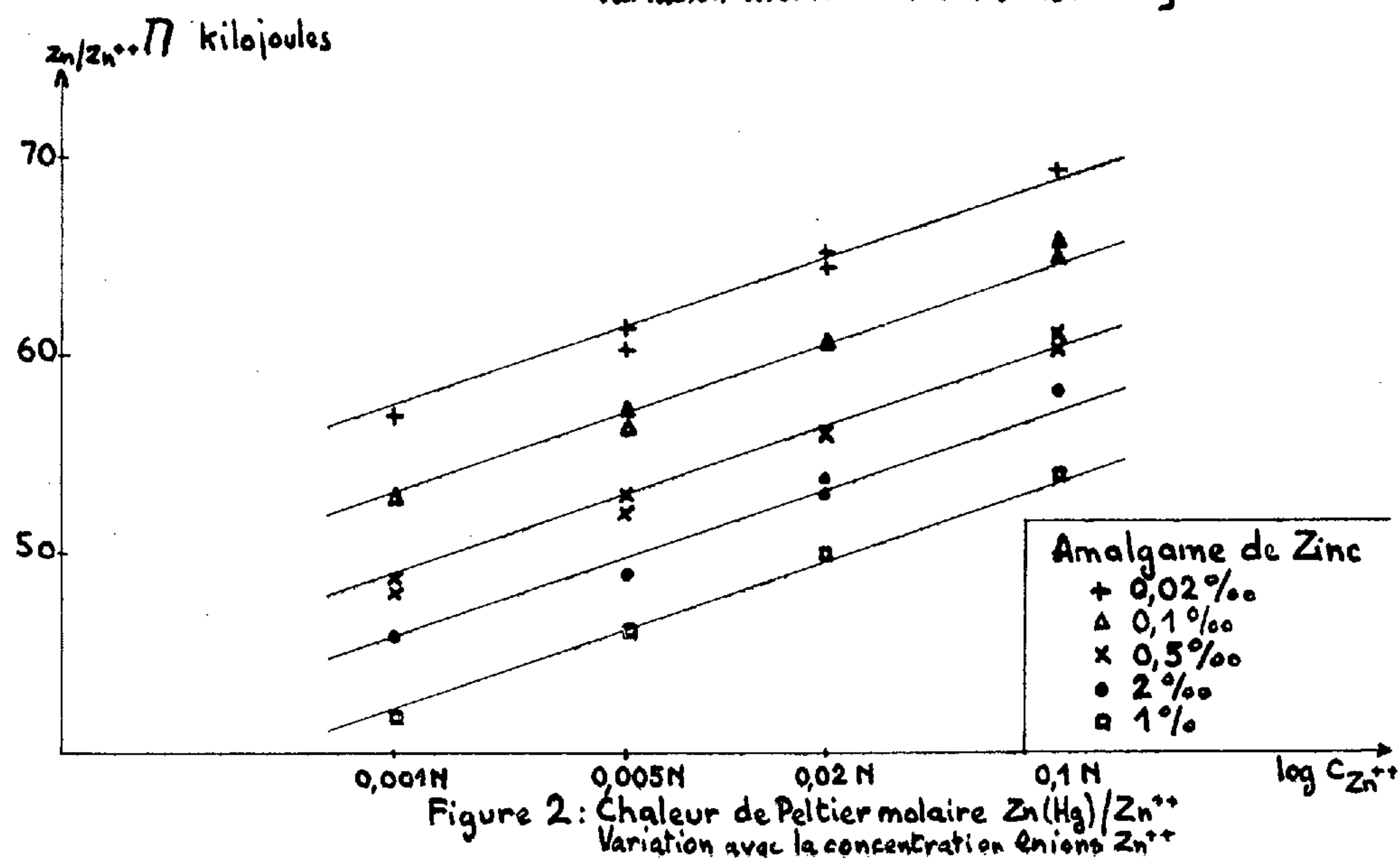


Figure 2 : Chaleur de Peltier molaire Zn(Hg)/Zn++
Variation avec la concentration en ions Zn++

mesure de telles chaleurs de Peltier électrolytiques. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus pour le système Zn (Hg)/SO_4Zn, SO_4Na_2N.

Les figures 1 et 2 montrent les variations de $\Pi^{I/II}_{Zn^{++}}$ avec $\log c_{Zn}$ et $\log c_{Zn^{++}}$ à la température de 30°C, c_{Zn} étant la concentration en atomes zinc dans la phase amalgame, $c_{Zn^{++}}$ la concentration des ions zinc dans la solution.

Les pentes des droites obtenues sont respectivement — 5,8 et + 5,8 kJ/unité logarithmique. Il faut remarquer la très grande précision des mesures sur l'ensemble desquelles les pentes sont déterminées à ± 0,05 kJ/unité logarithmique.

Compte tenu de la loi de Nernst :

$$(2) \qquad \varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}} = \Delta\varphi_0 - \frac{\mathrm{RT}}{2\mathrm{F}} \ln \frac{[\mathrm{Zn}]}{[\mathrm{Zn}^{++}]} = \Delta\varphi_0 - \frac{\mathrm{RT}}{2\mathrm{F}} \left[\ln \frac{f_{\mathrm{Zn}}}{f_{\mathrm{Zn}^{++}}} + \ln \frac{c_{\mathrm{Zn}}}{c_{\mathrm{Zn}^{++}}} \right],$$

où $\Delta\varphi_0$ est le potentiel normal du système.

f_{Zn} et $f_{\mathrm{Zn}^{++}}$ sont les coefficients d'activité, constants d'ailleurs dans les conditions de nos expériences; on obtient d'après (1) :

$$(3) \qquad \frac{d\Pi^{\mathrm{I/II}}_{\mathrm{Zn}^{++}}}{d \log c_{\mathrm{Zn}}} = -2,3\mathrm{RT} + \sum \frac{d\mathrm{Q}^*}{d \log c_{\mathrm{Zn}}}.$$

Le deuxième terme de l'expression (3) est nul. En effet, nous avons négligé dans (1) la contribution de l'ion électroactif au transport du courant dans les phases. Dans cette approximation, les trois derniers termes de l'expression (1) sont indépendants des concentrations c_{Zn} et $c_{\mathrm{Zn}^{++}}$.

Pour T = 30°C, on trouve alors

$$\frac{d\Pi^{\mathrm{I/II}}_{\mathrm{Zn}^{++}}}{d \log c_{\mathrm{Zn}}} = -5,8 \text{ kJ/unité logarithmique},$$

$$\frac{d\Pi^{\mathrm{I/II}}_{\mathrm{Zn}^{++}}}{d \log c_{\mathrm{Zn}^{++}}} = +5,8 \text{ kJ/unité logarithmique}.$$

On constate donc sur ce point l'accord entre la théorie et l'expérience.

Il reste néanmoins, pour vérifier la théorie de E. Lange, à mettre en évidence les chaleurs de transport, ce qui pourra être fait en étudiant l'influence de l'électrolyte support et l'influence de la température sur la chaleur de Peltier électrolytique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) E. Lange, *Hand. der Experimentallphysik*, 12, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933.

(2) Le calcul montre que dans le domaine de nos expériences, la contribution des ions zinc au transport du courant est au maximum de l'ordre de 1 %.

(3) Y. Thouvenin et M. Bonnemay, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 956.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Antagonisme* K^+/Na^+ *et* Ca^{2+}/Mg^{2+} *comme bioactivateurs.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les cations monovalents Na^+ et K^+ ainsi que les cations bivalents Mg^{2+} et Ca^{2+} sont antagonistes dans un certain nombre de réactions chimiques. Ainsi la conduction nerveuse et la contraction musculaire sont des phénomènes physiologiques accompagnés de réactions chimiques où interviennent, entre autres, les composés phosphates dits « à liaisons riches » et les cations métalliques considérés. C'est pourquoi j'ai fait une étude théorique des complexes formés par les molécules spécifiques et les cations physiologiquement activateurs ou inhibiteurs.

1. Phosphocréatine. — La phosphocréatine et l'adénosine triphosphate (ATP) sont constamment dissociées et resynthétisées au cours de la contraction musculaire. Ces réactions permettent la phosphorylation de la partie active des fibres musculaires : l'actomyosine.

1° *Calcul des charges :*

	Métal.	O.	P.	NH.	C.	NH_2.
Phosphocréatine libre......	—	—0,92	+0,885	+0,082	—0,25	+0,20
Phosphocréatine-Mg^{2+}	—0,167	—0,831	+0,891	+0,296	—0,275	+0,087
» Ca^{2+}......	—0,073	—0,883	+0,877	+0,288	—0,294	+0,085
» K^+.......	—0,0004	—0,920	+0,855	+0,276	—0,292	+0,082

Le groupement NH lié à P devient plus fortement positif dans le complexe activé par cation métallique. Ce qui amène la dissociation entre P et N et la formation de créatine et de H_2PO_3.

2° *Énergie de stabilisation du complexe activé.* — Elle est mesurée par la différence entre l'énergie de résonance du complexe molécule coordonnée-métal et l'énergie de résonance de la molécule libre. Plus cette différence d'énergie est grande (en valeur absolue) plus le complexe formé est stable donc moins la vitesse de réaction est grande :

Complexe Mg^{2+}.	Complexe Ca^{2+}.	Complexe K^+.
17,32 kc	13,54 kc	0,16 kc

3° *Énergie de dissociation.* — Différence entre l'énergie de résonance du complexe phosphocréatine-métal et celle du complexe créatine-métal-P :

Activateur Mg^{2+}.	Activateur Ca^{2+}.	Activateur K^+.
+53,52 kc	+45,65 kc	+36,01 kc

Les niveaux d'énergie étant plus bas dans le complexe créatine-métal-P, c'est vers cet état que tend le complexe activé. La réaction est exothermique et la différence d'énergie calculée étant la plus grande (en valeur absolue) avec Mg^{2+} c'est ce cation qui est le meilleur bioactivateur de la réaction de dissociation.

2. Phosphate de carboxyle. — Un grand nombre de réactions physiologiques sont liées à la formation ou à la dissociation de la liaison

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ R—P—O—C—R' \end{array}$$

où R′ peut être une molécule telle que le glucose ou l'actomyosine dont tous les atomes ne sont pas forcément dans le plan des atomes de liaison avec le cation.

Calcul des charges :

	M.	O.	O.	P.	O_{PC}.	C.	O.
Mg^{2+}.........	−0,22	−0,74	−0,80	+0,82	+0,42	+0,77	0,25
Ca^{2+}.........	−0,07	+0,23	−0,58	+0,78	−0,40	+0,75	−0,71
K^+..........	−0,04	+0,20	−0,66	+0,779	−0,33	+0,75	−0,71
Na^+.........	−0,005	+0,34	−0,296	+0,862	−0,845	+0,74	−0,798

Le calcul des charges montre que dans le complexe avec Mg^{2+} une rupture de liaison doit intervenir entre P et O_{PC}. Au contraire pour les autres cations O_{PC} est négatif. Mg^{2+} est un bioactivateur de la dissociation alors que les autres sont inhibiteurs. Ca^{2+} et Na^+ sont d'après les calculs bioactivateurs de la réaction de synthèse entre CO et un groupement phosphate.

3. Phosphoénolpyruvate. — Dans un nerf empoisonné, le transport de Na^+ est rétabli en injectant dans l'axone des composés phosphates à énergie riche. Mais seuls l'arginine phosphate et le phosphoénolpyruvate (1) peuvent rétablir le transport ionique avec le rapport normal Na^+/K^+. Tous les composés phosphates peuvent fournir un groupement phosphate et une énergie assez élevée, mais de plus dans le phosphoénolpyruvate, la partie énolpyruvate est également dissociable.

1° *Calcul des charges :*

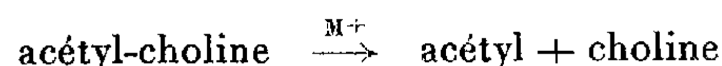
	O_H.	CO.	CH_2.	C.	Métal.	O_{PC}.	O.	P.	O.
Mg^{2+}...	+0,03	+0,04	+0,75	−0,68	−0,29	−0,52	+0,38	+0,82	−0,52
Ca^{2+}...	+0,03	−0,007	+0,762	−0,74	−0,08	−0,55	+0,34	+0,81	−0,55
K^+.....	+0,03	−0,025	+0,75	−0,75	−0,03	−0,52	+0,22	+0,82	−0,52
Na^+....	+0,02	+0,019	+0,75	−0,75	−0,005	+0,4	−0,05	+0,6	−0,99

Les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} ne peuvent provoquer la dissociation du phosphoénolpyruvate. Par contre Na^+ rend positif l'oxygène de liaison.

4. Acétyl-choline. — C'est une substance servant de transmetteur chimique aux synapses entre deux neurones ou entre un muscle et un nerf. Cette substance est synthétisée à l'intérieur de l'axone et semble être en rapport avec les échanges ioniques K^+/Na^+ à travers la membrane.

Le calcul des charges semble peu différent pour les complexes Na^+ et K^+. L'énergie de stabilisation du complexe activé est faible : 0,16 Kc pour K^+ et 16 Kc pour Na^+.

L'énergie de dissociation. — Dans la réaction

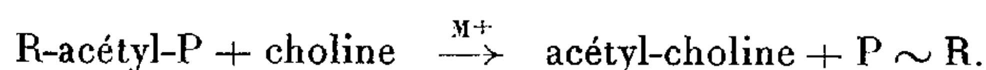


$$\text{acétyl-choline} \xrightarrow{M^+} \text{acétyl} + \text{choline}$$

L'énergie de résonance est plus basse dans le complexe acétyl-choline-M^+. Les deux cations donnent une réaction de synthèse mais cependant beaucoup plus marquée pour K^+ :

$$K^+ : +58,847 \text{ kc} \qquad \text{et} \qquad Na^+ : +26,115 \text{ kc}.$$

5. Acétyl-choline-P. — En associant la réaction de dissociation de l'acétyl-choline avec celle d'un composé phosphate tel que :



$$\text{R-acétyl-P} + \text{choline} \xrightarrow{M^+} \text{acétyl-choline} + P \sim R.$$

Pour K^+ on obtient toujours une réaction de synthèse mais avec une énergie moindre : 13,87 kc.

Pour Na^+ au contraire la réaction se fait alors dans le sens de la dissociation avec une énergie exothermique de 41,27 kc.

Discussion. — 1° Dans le métabolisme de la fibre musculaire il semble que ce soit l'antagonisme entre Mg^{2+} et Ca^{2+} qui soit à considérer. Ces cations divalents donnent des complexes de coordination 6. Ils forment des complexes activés de transfert de charge « interniveaux substrats » (²) provoquant des transphosphorylations. Mais alors que Mg^{2+} est le bioactivateur de la dissociation de l'ATP et de la phosphocréatine, il inhibe la fixation d'un groupement phosphate sur un groupement CO. Au contraire Ca^{2+} active la fixation d'un groupement phosphate sur CO, que ce soit sur un glucose, que ce soit un groupement phénol de la myosine.

2° Dans le métabolisme du nerf interviennent les deux cations monovalents K^+ et Na^+. Il semble qu'ils activent surtout les réactions de « transacétylation ». Cependant K^+ est actif dans l'acétylation de la choline alors que Na^+ active la fixation du groupement acétyl sur un groupement accepteur, soit phosphate, soit SH. Il intervient dans les réactions enzymatiques d'acétyl-kinase avec comme transporteur la coenzyme A. Alors que K^+ est le bioactivateur de la choline-acétylase.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(¹) P. C. Caldwell, A. L. Hodgkin, R. D. Keynes et T. I. Shaw, *J. Physiol.*, 152, 1960, p. 561-590.

(²) A. Goudot, *Cahiers de Physique*, 122, 1960, p. 1-20.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la pression sur la vitesse normale de déflagration des mélanges n-butane-air.* Note de Mlle **Michèle Le Foll** et M. **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Pascal.

La vitesse normale de déflagration des mélanges *n*-butane-air augmente lorsqu'on abaisse la pression : les exposants trouvés pour la loi de variation de la vitesse en fonction de la pression varient entre — 0,14 et — 0,25 suivant la concentration.

La méthode du tube vertical, déjà utilisée pour les premiers termes des hydrocarbures saturés et non saturés, avec l'air ou l'oxygène comme comburant (1), a été appliquée ici à la mesure des vitesses de déflagration, V_f, des mélanges *n*-butane-air jusqu'à présent moins étudiés (2), (3). L'influence de la pression sur V_f était considérée comme faible par Gaydon et Wolfhard (4), comme pour les mélanges acétylène-air. L'exposant n de la loi expérimentale $V_f \simeq kp^n$ (où p est la pression) est effectivement nul dans ce dernier cas (1). Il n'en est pas de même pour les mélanges butane-air de vitesses de flammes nettement plus petites. Aux basses pressions, pour que les mesures de vitesses soient comparables, il est nécessaire que le refroidissement du front de flamme par les parois soit également faible aux différentes pressions où l'on opère. Nous avons montré (1), (5) qu'avec un tube vertical de diamètre d donné, il faut atteindre la pression, p_{lim}, la plus élevée pour laquelle le front de flamme est encore symétrique et stable. Le produit $p_{\text{lim}} d^2$ est sensiblement constant pour un mélange de concentration et un sens de propagation donnés. En propagation ascendante nous avons obtenu les résultats suivants avec deux tubes de diamètres 3,69 et 7,67 cm, diaphragmés à l'extrémité d'inflammation qui est ouverte sur une réserve d'azote de grand volume à la même pression que le mélange combustible.

% *n*-butane (vol.)...	2,4.		3,13 (stœch.).		3,4.		4.		5.	
p_{lim} (mm Hg).....	710	173	550	104	460	110	470	110	660	148
V_f (cm/s).......	21,2	30,2	35,8	49,4	38,3	46,9	31,0	41,4	11,9	17,3
n..............	—0,25		—0,19		—0,14		—0,20		—0,25	

Nous avons étudié les mêmes mélanges en propagation descendante : le sens de propagation n'a pas d'influence sensible sur les valeurs des vitesses normales de flammes. On retrouve les exposants n négatifs obtenus en propagation ascendante mais avec une précision moins bonne en raison de l'instabilité beaucoup plus grande des fronts de flammes descendants, instabilité qui impose l'emploi des tubes plus étroits. Nous n'avons pu mesurer l'influence de p sur V_f en propagation descendante dans le cas du mélange à 5 % à cause du caractère fortement cellulaire du front de flamme. Les analogies avec les mélanges propane-air sont nombreuses : maximum de vitesse décalé vers les mélanges plus riches en hydrocarbure

que le stœchiométrique; dans le domaine de pression utilisé les exposants moyens n sont voisins (ou légèrement moins négatifs) à concentration stœchiométrique égale. L'exposant $n = -1/4$ prévu par la théorie approchée de Tanford et Pease (diffusion des radicaux H) (6) se trouve de part et d'autre du stœchiométrique, alors que pour les mélanges les plus pauvres la propagation de la flamme semble être surtout thermique (*voir* méthode du brûleur à flamme plate). Suivant les théories thermiques (7) l'ordre global de la réaction ν varierait entre 1,50 et 1,72 $[n = (\nu/2) - 1]$.

Nous avons cherché, d'autre part, quel était l'effet de l'addition d'hydrogène sur la structure des fronts de flammes descendants : 5 % de H_2, en volume, ajouté au mélange pauvre 2,4 %, augmente l'instabilité de la flamme, sans faire apparaître de cellules. La même quantité de H_2 ajoutée au mélange riche à 5 % ne fait pas disparaître la structure cellulaire comme le suggéraient les expériences de Markstein (8).

(1) J. Combourieu, *Thèse*, Paris, 1960; *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 15, 1960, p. 1-102.

(2) M. Le Foll, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

(3) K. Wohl et N. M. Kapp, *Project Meteor*, Rep. U. A. C., 42, 1949.

(4) A. G. Gaydon et H. G. Wolfhard, *Proc. Roy. Soc.*, A 196, 1949, p. 105.

(5) J. Combourieu et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 802.

(6) C. Tanford et R. N. Pease, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 431.

(7) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, 1955, p. 226.

(8) G. H. Markstein, 4th *Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, 1953, p. 44.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Solutions solides de l'oxyde mixte* Li Fe O_2 *avec divers oxydes du type* Na Cl. Note (*) de M. **Michel Fayard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les solutions solides de divers oxydes de métaux de transition du type Na Cl ont été étudiées par de nombreux auteurs et l'on a pu constater que la loi de Végard était suivie avec une très bonne précision. Citons dans les travaux récents par exemple Robin ([1]), Johnston et coll. ([2]). Ces derniers auteurs étudiant le système $Li_x[Co_y\,Ni_{(1-y)}]\ (1-x)\,O$ trouvèrent des écarts à la loi de Végard attribuables à des phénomènes d'oxydoréduction.

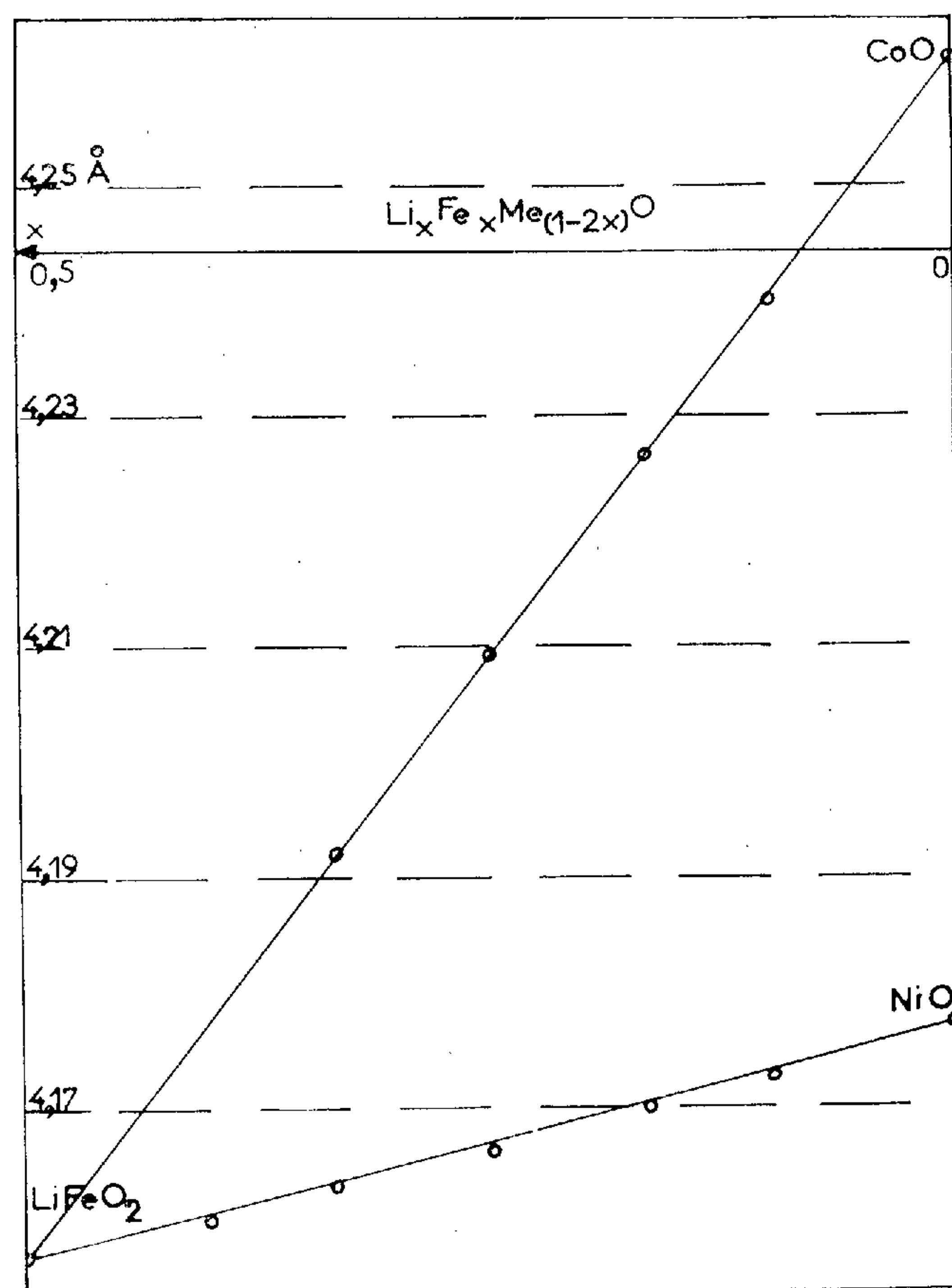


Fig. 1. — Paramètre des solutions solides $LiFeO_2$-Ni_2O_2 et $LiFeO_2$-Co_2O_2.

L'étude des solutions solides de Li FeO_2 avec divers oxydes avait été abordée par Kordes ([3]). Collongues et Chaudron ([4]) notèrent que le système FeO-$LiFeO_2$ suit la loi de Végard.

Nous avons réalisé des solutions solides de $LiFeO_2$ avec NiO, CoO et MgO. Les réactions se font dans l'état solide. Ces oxydes sont mélangés, comprimés et chauffés à l'air. Dans le cas de CoO on a aussi effectué le traitement thermique sous argon.

Le dosage des métaux de transition est réalisé par complexométrie. On a vérifié par spectroscopie de flamme que le départ de lithium n'excédait pas 2 à 3 % et un excès de lithium correspondant fut incorporé aux produits de départ.

Les paramètres cristallins de tous ces corps cubiques ont été mesurés avec un diffractomètre à compteur sur la même interférence pour un

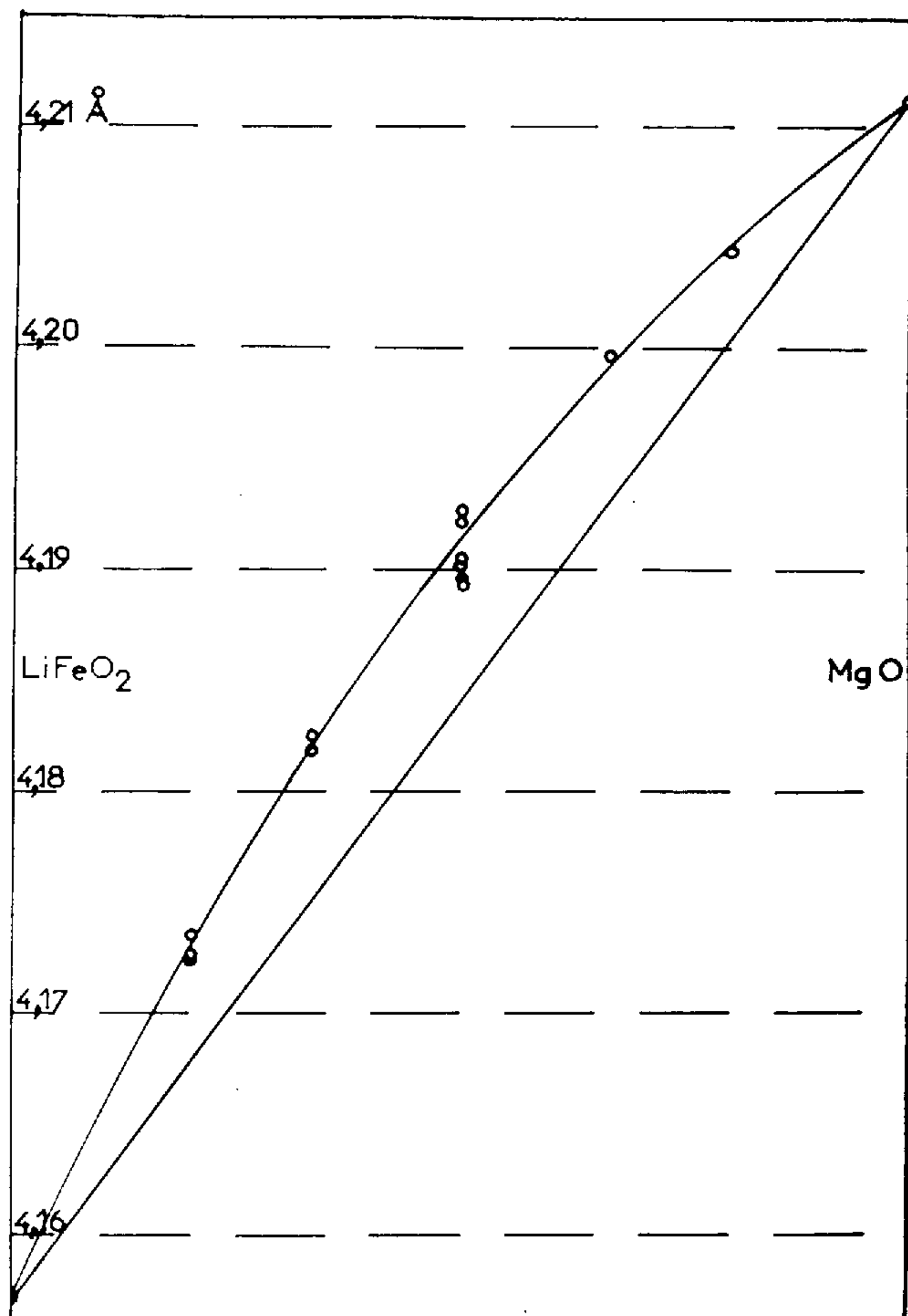


Fig. 2. — Paramètre des solutions solides $LiFeO_2$-Mg_2O_2.

système donné à des angles θ de l'ordre de 70°. On utilisait les rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cobalt (1,788 90 et 1,792 79 Å) obtenus à l'aide d'un monochromateur à lame courbe.

Les résultats ont été les suivants : Le système NiO-$LiFeO_2$ présente peut-être un très léger écart, par défaut à la loi de Végard. On a pris pour paramètre de NiO 4,177 Å (*fig.* 1) c'est-à-dire la racine cubique du volume du rhomboèdre dérivé de la maille cubique.

Le système CoO-$LiFeO_2$ a un paramètre cristallin qui varie linéairement avec la composition (*fig.* 1).

Le système MgO-$LiFeO_2$ présente un écart par excès à la loi de

Végard (*fig.* 2). On a vérifié que MgO-NiO a un paramètre qui varie linéairement avec la composition comme Holgersson et coll. le signalaient en 1929.

L'écart à la loi de Végard du système $LiFeO_2$-MgO montre alors qu'un modèle ionique de sphères incompressibles n'est pas valable.

Qualitativement, la variation des rayons ioniques peut s'expliquer par un état de polarisation différent des anions O^{2-}. Dans $LiFeO_2$ l'octaèdre de cations coordinés à un oxygène comprend en moyenne trois charges 3^+ et trois charges +. Quand la proportion d'ions bivalents augmente, la densité des charges positives autour de chaque anion devient plus uniforme et le rayon de l'ion oxygène doit légèrement augmenter.

Ce phénomène devrait aussi se produire dans les solutions solides $LiFeO_2$-CoO et $LiFeO_2$-NiO. Il peut être compensé par un phénomène d'oxydo-réduction $Fe^{3+} + Me^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Me^{3+}$ (Me = Co, Ni) qui entraîne une diminution du rayon moyen des cations de transition. Une étude du paramètre à température élevée, actuellement en cours, confirme cette hypothèse.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) J. P. Robin, *Thèse*, Paris, 1953.
(2) W. D. Johnston, R. C. Miller et R. Mazelsky, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 198-202.
(3) E. Kordes, *Z. Kristallogr.*, A 92, 1935, p. 139-153.
(4) R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 243.
(5) S. Holgersson et A. Karlsson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 182, 1929, p. 255, 271.

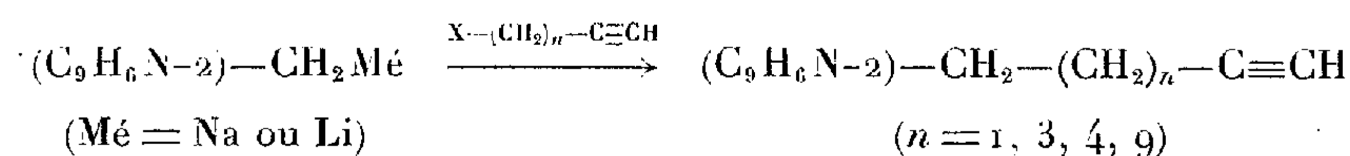
(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les quinolylalcynes.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier, Marcel Miocque** et **Nguyên manh Hùng**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les quinolylalcynes vrais peuvent être préparés systématiquement à partir de la quinaldine; ils se prêtent à diverses transformations : hydratation en cétones qui peuvent être éthynylées en carbinols; réaction de Mannich. Enfin, certaines réactions de l'hydrogène acétylénique (alcoylation, condensation avec la propanone) révèlent des phénomènes de compétition entre hydrogènes mobiles de types différents.

Comme suite à nos recherches ([1]) sur la préparation et les possibilités réactionnelles des pyridylalcynes, nous avons étendu ce travail à la série 2-quinoléique dont les dérivés à chaîne acétylénique étaient à peu près inconnus. Cette extension fait l'objet de la présente Note à l'exclusion de la description des composés préparés, qui sera détaillée dans un autre recueil.

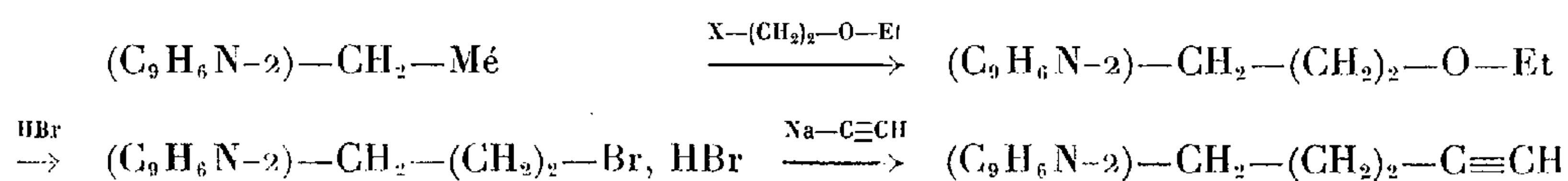
Nous avons exploité deux voies d'accès aux quinolylalcynes. Toutes deux impliquent des modalités de travail voisines, basées sur l'alcoylation des dérivés alcalins de la quinaldine. L'une d'elles recourt à la condensation des acétyléniques halogénés avec le quinaldylsodium (ammoniac liquide) ou le quinaldyllithium (éther) :



$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2Mé \xrightarrow{X\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH$$

(Mé = Na ou Li) $(n = 1, 3, 4, 9)$

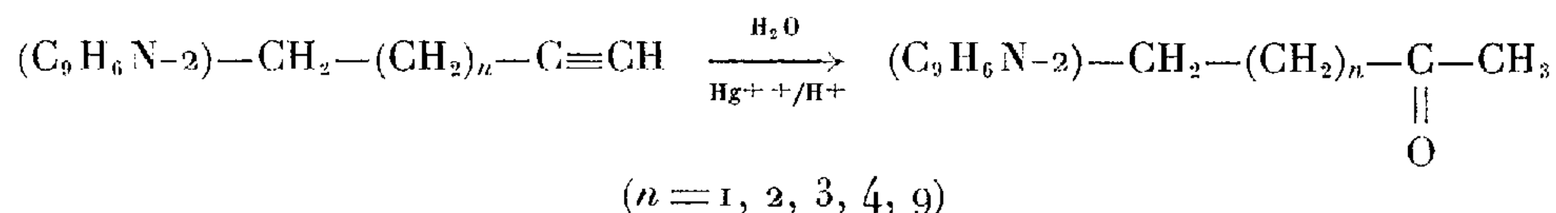
La seconde requiert plusieurs stades intermédiaires et nous l'avons appliquée à la préparation du (quinolyl-2)-5 pentyne-1 $(n = 2)$:



$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}Mé \xrightarrow{X\text{—}(CH_2)_2\text{—}O\text{—}Et} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}O\text{—}Et$$

$$\xrightarrow{HBr} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}Br,\ HBr \xrightarrow{Na\text{—}C\equiv CH} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}C\equiv CH$$

La réactivité des quinolylalcynes ainsi préparés nous a permis d'accéder à plusieurs types de dérivés quinoléiques. L'hydratation mercurique conduit sans irrégularité à des cétones selon le schéma :

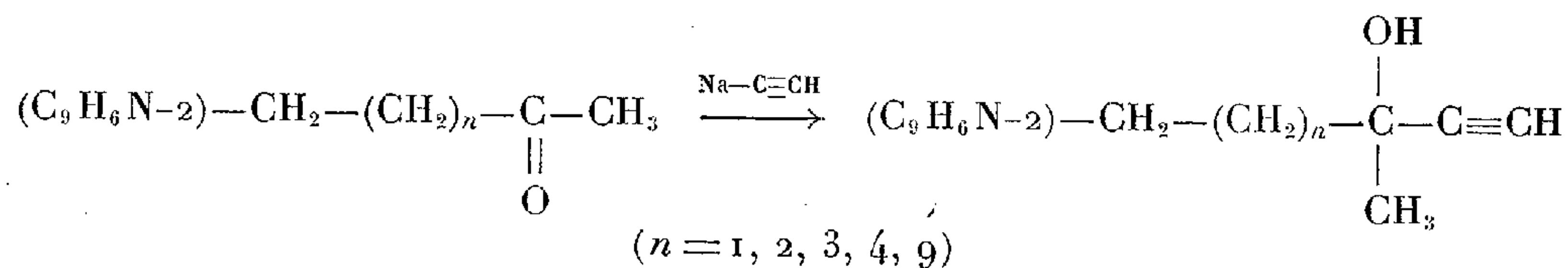


$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{++}/H^+]{H_2O} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}CH_3$$

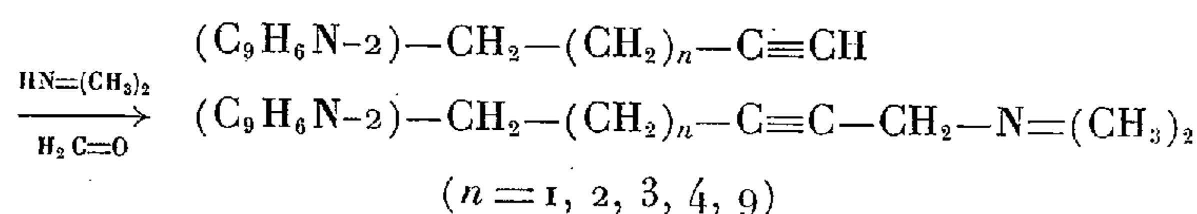
$(n = 1, 2, 3, 4, 9)$

Ces cétones sont d'ailleurs elles-mêmes susceptibles d'éthynylation par l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide, conduisant à des carbinols

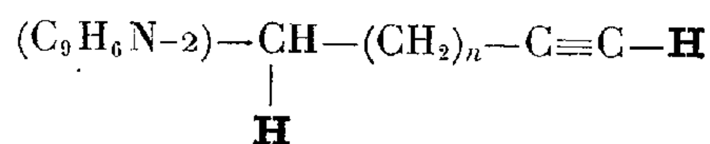
quinoléiques acétyléniques :



Par ailleurs, l'hydrogène fonctionnel des quinolylalcynes vrais autorise diverses réactions : réaction de Mannich, alcoylation et condensation avec la propanone. La réaction de Mannich, dans le dioxanne, en présence de trioxyméthylène, de diméthylamine et d'acétate de cuivre, conduit, par une réaction univoque, à des amines acétyléniques dissymétriques :

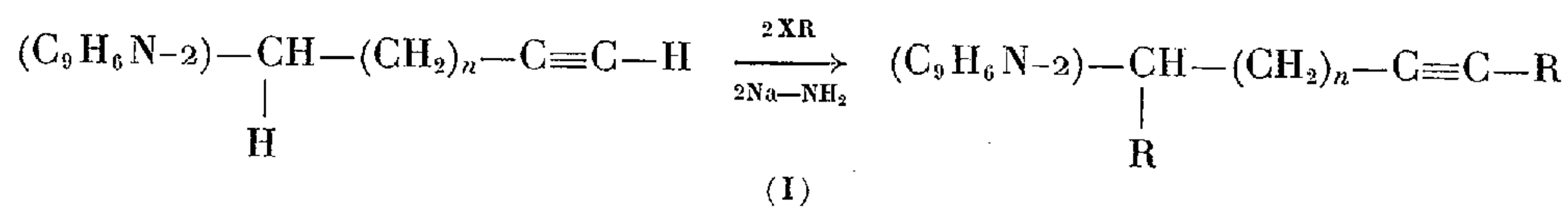


L'alcoylation et l'action des cétones nous ont, en revanche, révélé l'intervention des deux types d'hydrogène mobile présents dans les quinolylalcynes : l'hydrogène acétylénique et un hydrogène du méthylène quinaldique :

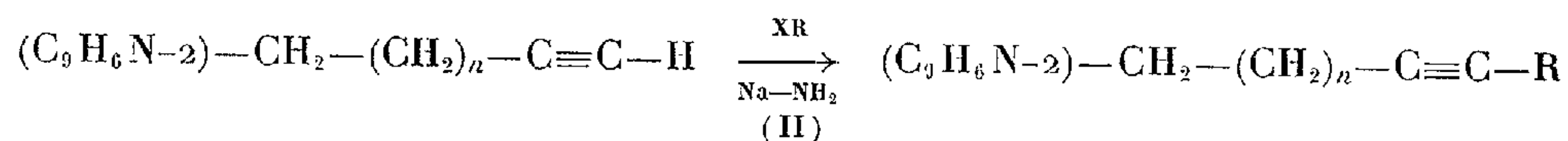


Les deux types de réaction ont en commun un premier temps : la substitution d'un hydrogène mobile par un atome de métal alcalin, réalisée à l'aide d'un amidure; selon la mobilité respective des hydrogènes, et selon la proportion d'amidure utilisée, on peut avoir la réaction de l'un, de l'autre, ou des deux hydrogènes actifs. Ce phénomène est révélé dans le second temps de ces synthèses par l'action d'un halogénure d'alcoyle ou d'une cétone, les produits finaux pouvant correspondre aux formules (I), (II), (III) ou (IV).

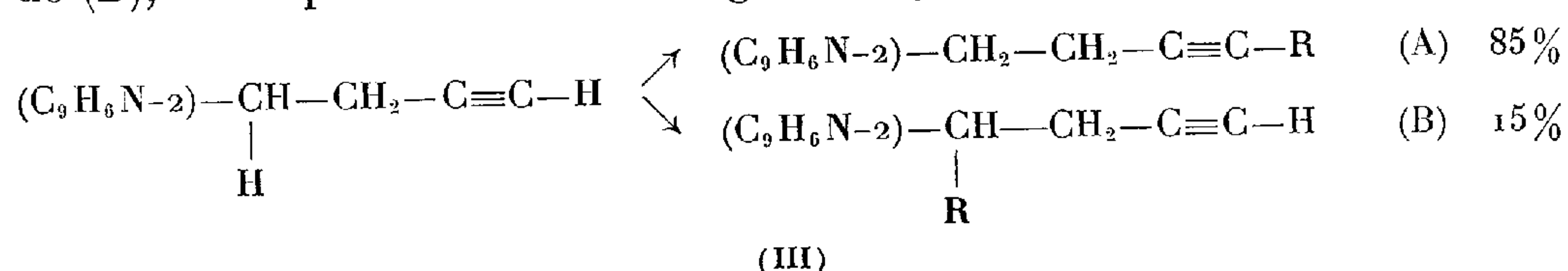
C'est ainsi que les quinolylalcynes conduisent, en présence d'un gros excès d'amidure et d'agent alcoylant, à des dérivés de double substitution, selon le schéma



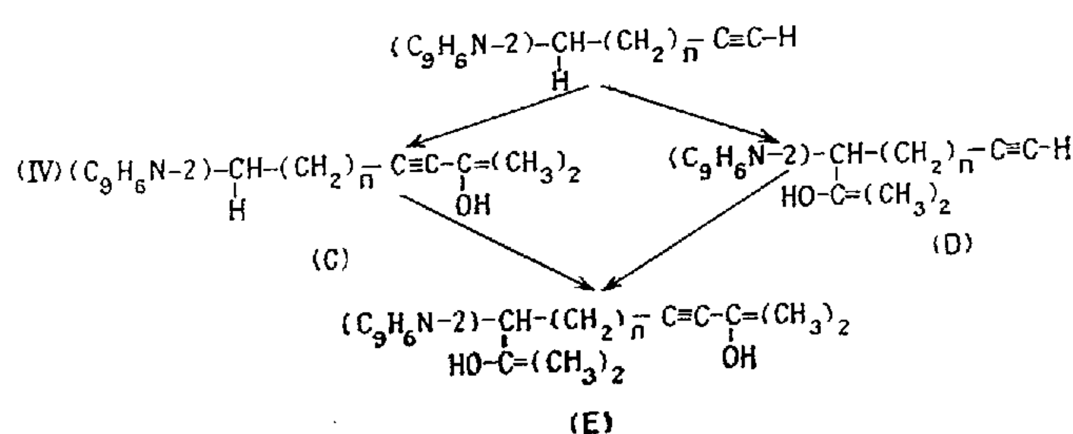
Si les réactifs sont, au contraire, pris en quantités équimoléculaires on obtient le plus souvent des dérivés monoalcoylés de la fonction acétylénique



Exceptionnellement, dans ces conditions, le (quinolyl-2)-4 butyne-1 conduit, par suite d'une compétition entre les hydrogènes mobiles, à un mélange des deux isomères monoalcoylés (A) et (B) renfermant 15 % de (B), ainsi qu'en atteste le dosage de l'hydrogène acétylénique ([2]) :



L'action des cétones sur les quinolalcynes vrais n'a pu être menée à bien qu'à la condition d'utiliser un gros excès d'amidure et de cétone, ce qui favorise l'entrée en réaction des deux hydrogènes mobiles. Dans les cas les plus simples, la réaction conduit aux dérivés du type (IV-C) représenté plus bas. C'est le cas des homologues où $n = 4$ et 9; en revanche, dans le cas d'homologues à chaîne plus courte ($n = 1$ et 3), l'hydrogène quinaldique entre en réaction et l'on peut isoler, outre les composés de type (C), des composés (D) et même (E) :



(E) n'a été obtenu que pour $n = 3$ et sans doute parce que son état solide permet de l'isoler sans distillation; si, en effet, on cherche à le distiller, il se décompose en régénérant (C). Cette dégradation explique sans doute que nous n'ayons pas isolé le produit de double réaction, probablement liquide, dans le cas où $n = 1$.

Au total, les réactions d'hydrogènes mobiles mettent en évidence la réactivité nettement supérieure de l'hydrogène acétylénique. Toutefois, au cours de l'alcoylation et de la condensation avec les cétones, le deuxième hydrogène quinaldique peut entrer en réaction, et cela spécialement dans le cas des chaînes courtes. Cette hiérarchie entre hydrogènes mobiles de types différents est en accord avec les observations antérieures concernant la 4-picoline ([3]).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Miocque et J. A. Gautier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2416.

(2) M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull.*, 1958, p. 467.

(3) J. A. Gautier et M. Miocque, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 719.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'akuammidine, alcaloïde du* Picralima nitida *Stapf*. Note (*) de MM. **Jean Lévy**, **Jean Le Men** et **Maurice-Marie Janot**, transmise par M. Marcel Delépine.

La formule (I) est proposée pour l'akuammidine, l'un des alcaloïdes des graines du *Picralima nitida* Stapf (Apocynacées), grâce à l'identification d'un produit de dégradation de cet alcaloïde avec la normacusine B.

Des huit alcaloïdes du *Picralima nitida* antérieurement décrits : akuammicine, pseudo-akuammicine, akuammigine, pseudo-akuammigine, akuammine, akuammidine, akuammiline et akuamménine ([1]), ([2]), ([3]), les trois premiers ont vu leur structure élucidée [([4]) à ([8])] et nos études sur la pseudo-akuammigine et l'akuammine seront publiées ultérieurement. La présente Communication a trait à l'akuammidine.

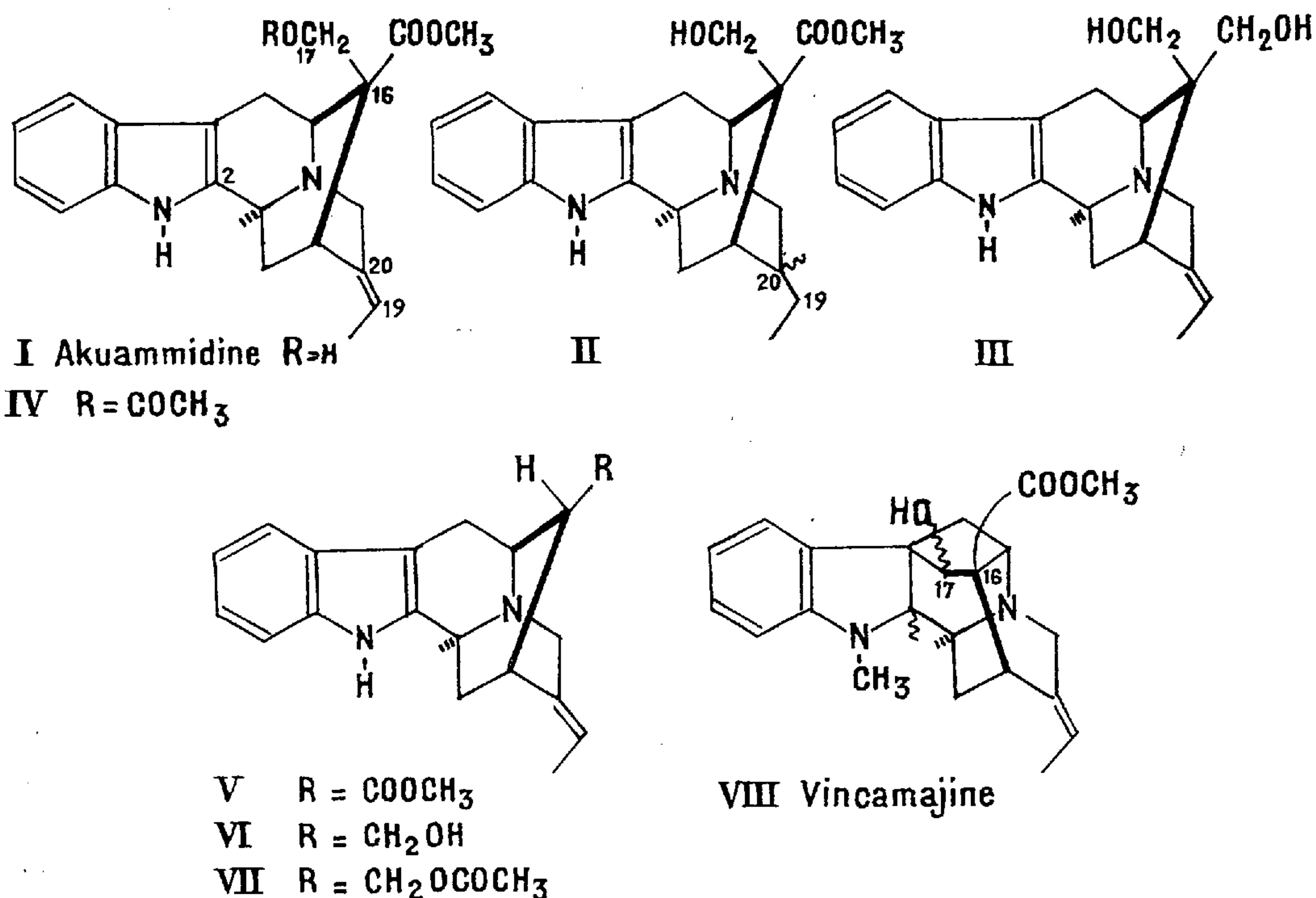
L'akuammidine (I), F 234°; $[\alpha]_D^{20} + 24°$ (méthanol; *c* : 1,168), pour $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,86; O 13,62; N 7,95; trouvé %, C 71,38; H 6,87; O 13,72; N 8,20, présente un spectre ultraviolet typiquement indolique : max. : λ 227 mμ, log ε 4,38; λ 280 mμ, log ε 3,79.

Des travaux antérieurs ([1]), ([2]), il se dégage les faits suivants : la molécule possède un groupement méthoxyle, deux atomes d'hydrogène mobiles, un atome d'azote basique et un groupement $C—CH_3$.

Au contact du platine Adams, l'akuammidine fixe une molécule d'hydrogène, et conduit à la dihydroakuammidine (II), F 288°, pour $C_{21}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 71,16; H 7,39; trouvé %, C 71,23; H 7,13. Le spectre ultraviolet de ce dérivé, demeuré indolique, montre que la double liaison présente dans la molécule d'akuammidine n'est pas directement liée au chromophore.

Des trois atomes d'oxygène de la molécule d'akuammidine, deux font partie d'un groupement ester, ainsi qu'en témoignent la présence d'une bande C=O à 5,87 μ dans le spectre infrarouge, la préparation de l'acide akuammidinique ([2]) et l'obtention, par réduction au moyen de $LiAlH_4$, d'un alcool, l'akuammidinol (III), F 157°; pour $C_{20}H_{24}O_2N_2$, H_2O, calculé %, C 70,15; H 7,65; trouvé %, C 69,88; H 8,06, dont le spectre infrarouge ne comporte plus de bande C=O.

Le troisième atome d'oxygène fait partie d'un groupement alcool acylable ([1]) : la monoacétylakuammidine (IV), F 264°, $[\alpha]_D — 6°$ (méthanol; *c* : 0,74), répond à la formule $C_{23}H_{26}O_4N_2$, calculé %, C 70,03; H 6,64; trouvé %, C 70,28; H 6,58.



I Akuammidine R=H
IV R=COCH3

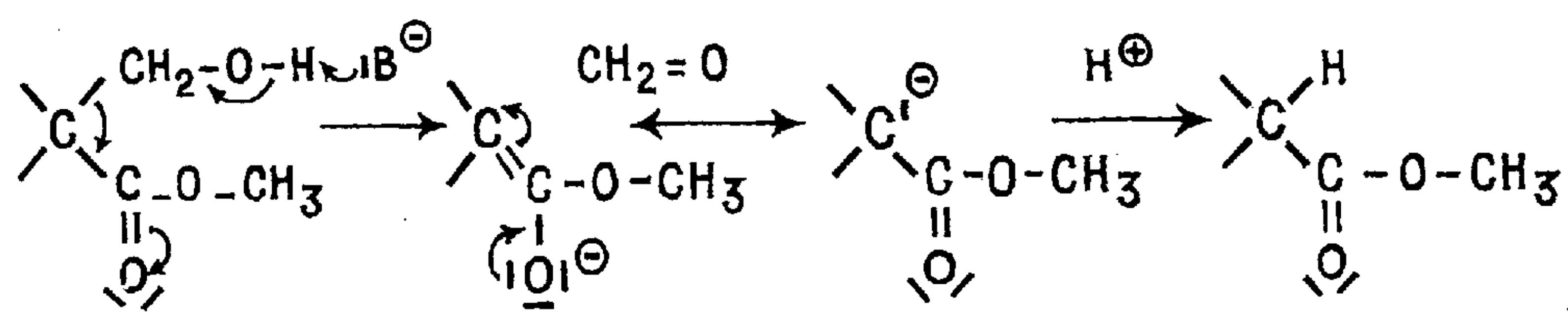
II

III

V R = COOCH3
VI R = CH2OH
VII R = CH2OCOCH3

VIII Vincamajine

Le spectre infrarouge de l'akuammidine montre deux pics dans la région des H mobiles. L'un, à 3,04 μ, est attribuable au groupement NH indolique; l'autre, à 3,27 μ, correspond à un groupement alcoolique fortement associé. Afin de savoir si cette association implique le groupement ester, l'akuammidine a été soumise à l'action du terbutylate de potassium dans le benzène, à l'ébullition. La réaction se solde par la perte des éléments du formaldéhyde. Ce résultat montre la présence d'un groupement alcool primaire en α du groupement ester; il s'agit là d'une réaction de rétro-aldolisation catalysée par les bases :



La desformoakuammidine (V) ainsi obtenue, F 222°, $[\alpha]_D + 21^o$ (chloroforme; *c* : 0,93), pour $C_{20}H_{22}O_2N_2$, calculé %, C 74,51; H 6,88; trouvé %, C 74,45; H 6,82, conduit par réduction au moyen de $LiAlH_4$, à l'alcool correspondant, le desformoakuammidinol (VI), F 232-238° (prismes) et 275° (aiguilles); $[\alpha]_D + 35 \pm 2$ (méthanol; *c* : 1,34), pour $C_{19}H_{22}ON_2$, calculé %, C 77,52; H 7,53; trouvé %, C 77,29; H 7,73; dont le dérivé O-acétylé (VII) a été préparé : F 223°, $[\alpha]_D^{20} + 9^o$ (méthanol; *c* : 1,1), pour $C_{21}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 74,97; H 7,19; trouvé %, C 74,58; H 7,25.

Les constantes physiques du desformoakuammidinol (VI) et de son dérivé acétylé (VII) sont en bonne concordance avec celles de la normacusine B et de son dérivé acétylé, antérieurement préparés par A. R. Battersby et D. A. Yeowell ([9]) et la comparaison directe des températures de fusion et des spectres infrarouges de ces substances, comparaison due au Professeur A. R. Battersby, prouve définitivement leur identité.

L'obtention de la desformoakuammidine par une réaction de rétro-adolisation fixe la position du groupement $COOCH_3$ sur le carbone 16. et conduit à adopter la formule (I) pour l'akaummidine. Les résultats qui précèdent ne permettent pas d'en déduire en toute rigueur la configuration du carbone 16. Cependant, des analogies de comportement de la vincamajine (VIII) ([10]) et de l'akaummidine nous font donner la préférence à l'orientation représentée sur la formule (I). Des expériences sont en cours en vue de préciser ce point particulier de structure.

L'akuammidine vient ainsi se situer dans le groupe sans cesse croissant des alcaloïdes de type sarpagine-ajmaline, dont la biogenèse à partir de la corynanthéine a déjà été indiquée ([10]).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) T. A. Henry, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2759.

([2]) Raymond-Hamet, *Rev. Int. bot. app. Agric. trop.*, 31, 1951, p. 465.

([3]) M. F. Millson, R. Robinson et A. F. Thomas, *Experientia*, 9, 1953, p. 89.

([4]) G. F. Smith et J. T. Wrobel, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 793.

([5]) K. Bernauer, W. Arnold, C. Weissmann, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 717.

([6]) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 979.

([7]) P. N. Edwards et G. F. Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 215.

([8]) R. Robinson et A. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3479.

([9]) A. R. Battersby et D. A. Yeowell, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 17.

([10]) J. Gosset, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1033.

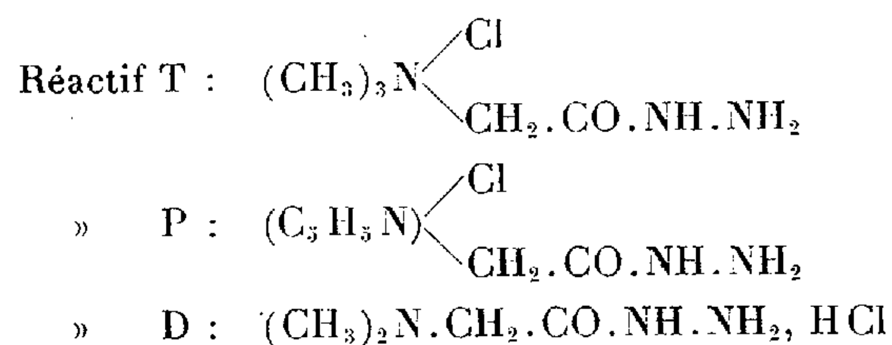
(*Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles en présence d'hydrazines substituées (réactifs* T, P *et* D). Note (*) de Mme **André Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par hydrogénation sous pression, les nitriles en présence d'hydrazines substituées, conduisent aux aldéhydes ayant même chaîne carbonée. Le catalyseur utilisé est du nickel de Raney.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons examiné l'hydrogénation catalytique des nitriles, en présence de phénylhydrazine. Cette réaction s'effectuait sous pression; le catalyseur choisi était du nickel de Raney. Nous avons montré qu'on obtenait la formation de la phénylhydrazone de l'aldéhyde ayant même chaîne carbonée que le nitrile.

Nous avons depuis examiné si cette réaction était générale et s'appliquait à d'autres composés hydraziniques tels que : le chlorure de triméthylacéthydrazide ammonium (T), le chlorure d'acéthydrazide pyridinium (P), le chlorhydrate de la N-diméthylhydrazide glycine (D) (réactifs T, P et D).



Dans ce cas particulier, la technique opératoire est différente, car ces composés hydraziniques se présentent sous forme de chlorhydrate. Il est nécessaire de libérer l'hydrazine, en ajoutant de l'acétate de sodium au mélange réactionnel, de telle façon que le pH de l'ensemble soit voisin de 7. Le catalyseur utilisé est le nickel de Raney, et la pression d'hydrogène de l'ordre de 70 kg. Le temps d'hydrogénation varie de 3 à 5 h.

Dans les conditions expérimentales, ci-dessus indiquées, on observe de la même façon, la formation des dérivés de condensation correspondant aux aldéhydes ayant même chaîne carbonée que le nitrile mis en œuvre :

— par exemple, un mélange en proportions équimoléculaires de cyanure de benzyle et de réactif P, auquel on a ajouté la quantité nécessaire d'acétate de sodium pour obtenir le pH désiré, conduit avec un rendement de 30 % au composé d'addition du réactif P sur le phénylacétaldéhyde. Les résultats obtenus sont analogues, si l'on remplace le réactif P par le réactif T. Il suffit ensuite d'hydrolyser en présence d'acide chlorhydrique concentré pour libérer l'aldéhyde du composé d'addition obtenu.

Partie expérimentale. — Le mélange de nitrile, de composé hydrazinique et de la quantité nécessaire d'acétate de sodium, en solution hydro-

alcoolique, est hydrogéné sous une pression de 70 kg, en présence de nickel de Raney, pendant 5 h environ. Après élimination du catalyseur, on chasse l'alcool, acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique concentré, et l'on extrait l'aldéhyde libéré par la ligroïne ou le cyclohexane.

Grâce à cette technique, nous avons pu préparer les aldéhydes suivants :

à l'aide du réactif P :

1. Le benzaldéhyde $C_6H_5.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 78,53; H 5,82; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 237°; trouvé F 236°.

2. L'*o*-tolualdéhyde $\langle\varphi\rangle(CHO)$—$CH_3$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,69; H 7,02; *p*-nitrophényldrazone : litt. F 222°; trouvé F 220°.

3. Le phénylacétaldéhyde, $C_6H_5.CH_2.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,12; H 5,96; phénylhydrazone : litt. F 86°; trouvé F 85°.

4. L'α-phénylbutyraldéhyde $\langle\varphi\rangle$—$CH(C_2H_5)$—CHO, Rdt 30 %. Analyse : $C_9H_{12}O$, calculé %; C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 80,42; H 7,75; 2.4-dinitrophénylhydrazone trouvée F 239° : litt. $É_{15}$ 104-106°; trouvé $É_{17}$ 107-109°.

à l'aide du réactif T :

1. Le benzaldéhyde, $C_6H_5.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 79,28; H 6,50; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 237°; trouvé F 236-237°.

2. L'*o*-tolualdéhyde $\langle\varphi\rangle(CHO)$—$CH_3$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,08; H 7,49; *p*-nitrophénylhydrazone : litt. F 222°; trouvé F 221°.

3. Le phénylacétaldéhyde, $C_6H_5.CH_2.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,19; H 6,20; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 240°; trouvé F 239°.

4. L'α-phénylbutyraldéhyde $\langle\varphi\rangle$—$CH(C_2H_5)$—CHO, Rdt 30 %. Analyse : $C_9H_{12}O$, calculé %, C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 82,07; H 7,92. Litt. $É_{15}$ 104-106°; trouvé $É_{17}$ 107-109°.

Cette réaction semble s'appliquer à tous les dérivés hydraziniques : nous avons pu faire un essai avec le réactif D et obtenir par le même processus expérimental, le benzaldéhyde, à partir du benzonitrile avec un rendement de 30 %.

Cette méthode peut permettre d'obtenir des aldéhydes difficilement préparables par les procédés habituels, le nitrile correspondant étant d'accès

facile dans la majeure partie des cas (en particulier celui des aldéhydes hétérocycliques). Cette réaction paraît être indépendante du catalyseur d'hydrogénation utilisé : des essais effectués en présence de Cobalt de Raney ont donné des résultats analogues.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. GAIFFE et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1339.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminoalcoylation à l'aide d'un α-aminonitrile α-disubstitué. Obtention de β-aminocétones β-disubstituées.* Note de Mmes **Micheline Charpentier-Morize** et **Henriette Rivière**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'aminoalcoylation d'une cétone par action du diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile sur l'énolate halogénomagnésien correspondant, conduit à la β-aminocétone β-disubstituée, type de composé inaccessible par la méthode de Mannich.

L'aminoalcoylation d'une cétone par la méthode de Mannich consiste à faire agir sur ce composé un réactif résultant de l'action d'une amine sur un aldéhyde. Cette réaction est difficile, sinon impossible, lorsque la cétone est encombrée stériquement (1). Par ailleurs, à notre connaissance, l'aminoalcoylation d'une cétone par un réactif aminoalcoylant « cétonique » c'est-à-dire résultant de l'action d'une cétone sur une amine, n'a pu être réalisée que dans un cas très particulier : celui de l'acétone et de l'ammoniac ou des amines primaires (2).

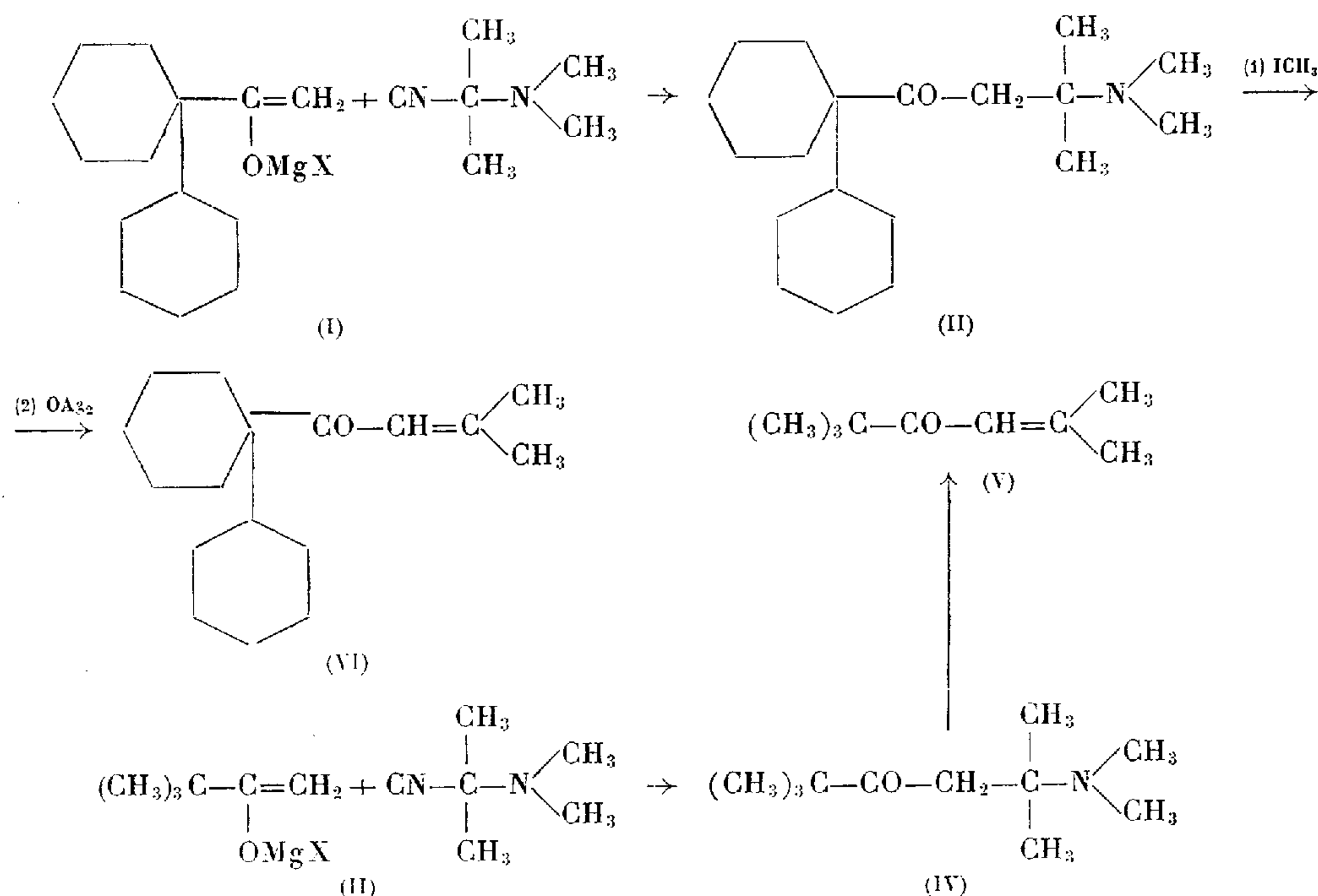
Par des travaux antérieurs (3), (4), (5), nous avons montré que l'aminoalcoylation de cétones encombrées, α-trisubstituées, est cependant possible en mettant à profit l'une des propriétés particulières de ces cétones, à savoir leur transformation facile en énolates halogénomagnésiens. En effet, l'action de ces énolates sur des α-aminoéthers conduit aux β-aminocétones désirées.

Les énolates halogénomagnésiens se comportant vis-à-vis des α-aminoéthers comme des réactifs de Grignard mixtes, il était intéressant d'examiner si cette analogie de réaction s'étend aux α-aminonitriles α-disubstitués. Il est en effet connu (6) que ces aminonitriles par action de RMgX donnent facilement la substitution du groupement CN par le radical R.

Les résultats préliminaires de cette étude se rapportent à l'action des énolates halogénomagnésiens correspondant à la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthylcétone (I) d'une part, et à la pinacoline (II) d'autre part, sur le diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile.

Dans le premier cas, nous avons effectivement isolé avec un rendement de 28 % la β-aminocétone (III), composé stable se transformant facilement en chlorhydrate et en iodométhylate. Au contraire, la β-aminocétone (IV) et l'iodométhylate correspondant n'ont pu être isolés à l'état pur, car, au fur et à mesure de leur isolement, ils se transforment en cétone éthylénique (V).

La dégradation d'Hofmann, effectuée sur l'iodométhylate de la cétone (III) a permis d'isoler la cétone éthylénique correspondante (VI) et par conséquent d'identifier cette β-aminocétone.



L'autre méthode connue susceptible de conduire aux β-aminocétones β-disubstituées, est la fixation des amines sur les cétones éthyléniques correspondantes. Les essais de fixation de la diméthylamine sur ces cétones (V) et (VI) [7] tant à la température ambiante qu'à 80° n'ont conduit qu'à 2 % de β-aminocétone. Cette réaction ne paraît donc pas une méthode pratique de préparation de β-aminocétones β-disubstituées, l'équilibre réactionnel étant trop en défaveur de la β-aminocétone.

Le fait d'obtenir avec un rendement non négligeable ce type de β-aminocétone (A) par action d'un énolate halogénomagnésien sur un α-aminonitrile disubstitué peut être attribué au processus irréversible de cette aminoalcoylation. La réversibilité de la réaction de Mannich [8] peut être en effet responsable de l'échec de l'aminoalcoylation d'une cétone avec un réactif aminoalcoylant « cétonique » [9].

Partie expérimentale. — *a. Préparation des β-aminocétones* (III) *et* (IV). — L'action de l'énolate (I) sur un excès de diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile conduit avec un rendement de 28 % à la *pentaméthylène*-1.1 *cyclohexyl*-1 *méthyl*-4 *diméthylamino*-4 *pentanone*-2 ($C_{19}H_{35}ON$) (III). Chlorhydrate F 204° (décomp.) ($C_{19}H_{36}ONCl$). Iodométhylate F 230° (décomp.) ($C_{20}H_{38}ONI$).

Dans les mêmes conditions l'énolate (II) conduit avec un rendement d'environ 30 % à la diméthyl-2.2 méthyl-5 diméthylamino-5 hexanone-3 (IV), instable à la température ambiante, se décompose en donnant la diméthyl-2.2 méthyl-5 hexén-4 one-3 (V) [7].

b. Préparation des cétones éthyléniques (V) *et* (VI), par action de l'acétone sur les énolates (I) et (II). La *pentaméthylène*-1.1 *cyclohexyl*-1 *méthyl*-4

pentèn-3 *one*-2 ($C_{17}H_{18}O$) (VI) a été obtenue avec un rendement de 70 %, $É_{15}$ 185-188°, F 40-42° (microscope). Ce composé est identique (fusion et spectre infrarouge) à celui résultant de la réaction d'Hofmann sur l'iodométhylate de (III). La cétone (V) ([7]) obtenue de la même manière est identique (spectre infrarouge) au produit dérivant tant de la β-aminocétone (IV) que de son iodométhylate.

c. Action de la diméthylamine 3 N *en solution dans le benzène sur les cétones* (V) *et* (VI). — Tant à température ambiante (140 h) qu'à 80° (14h), nous n'avons isolé que 2 à 3 % de β-aminocétone.

([1]) H. E. Zaugg, M. Freifelder et B. W. Horrom, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1191; M. Charpentier-Morize, *Ann. Chim.*, 1960, p. 609.

([2]) Gotschmann, *Liebigs Ann.*, 197, 1879, p. 28; H. K. Hall Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5444.

([3]) M. Charpentier-Morize, H. Rivière-Larramona et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1735.

([4]) M. Charpentier-Morize, H. Rivière-Larramona et B. Tchoubar, *XVIe Congrès de Chimie pure et appliquée*, Résumés des Communications, II, p. 125.

([5]) M. Charpentier-Morize, H. Rivière et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

([6]) P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 35, 1926, p. 139.

([7]) J. Colonge et J. Grenet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1181.

([8]) H. Rivière, *Ann. Chim.*, 1960, p. 1273.

([9]) Des facteurs stériques peuvent également intervenir, les réactifs aminoalcoylants « cétoniques » étant beaucoup plus volumineux que les réactifs aminoalcoylants « aldéhydiques ».

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'azulène par déshydrogénation en phase gazeuse de terpènes azulénogènes sur un catalyseur à l'oxyde de chrome* Cr_2O_3 *noir, non stœchiométrique, riche en oxygène.* Note de MM. **Thierry Chaudron** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation du gaïazulène à partir de sesquiterpènes azulénogènes par déshydrogénation catalytique en phase gazeuse. Ils emploient le sesquioxyde de chrome noir, riche, non stœchiométrique. Le gaïazulène ainsi obtenu permet de préparer des dérivés en quantités notables, en particulier, le gaïazulène aldéhyde-3.

Les procédés employés pour la déshydrogénation de terpènes azulénogènes peuvent être classés en deux catégories : les uns appliquent les propriétés déshydrogénantes du soufre ou du sélénium ([1]), les autres utilisent les catalyseurs de déshydrogénation tels que le platine ou le palladium. Ces méthodes présentent cependant des inconvénients importants, en particulier la durée des opérations et leurs faibles rendements.

Afin de préparer des azulènes en quantités notables à partir des sesquiterpènes naturels azulénogènes, nous avons essayé différents catalyseurs à base d'oxyde de chrome : c'est le sesquioxyde de chrome noir riche en oxygène qui nous a donné les meilleurs résultats. Il est préparé par réduction de l'anhydride chromique par l'alcool éthylique.

Cet oxyde de chrome a déjà été utilisé en catalyse par Turkevich ([2]) pour l'aromatisation de l'heptane. Cet auteur le nomme à tort CrO_2. En effet, les mesures faites à la thermobalance indiquent une perte d'eau jusqu'à 350°, puis la transformation en Cr_2O_3 vert débute à partir de 380° et elle devient totale à 420°. Cette décomposition se traduit par une perte de poids inférieure à la moitié de celle qui résulterait de la transformation du CrO_2 en Cr_2O_3; de plus, cet oxyde noir présente le phénomène d'incandescence. L'oxyde de chrome préparé par la réduction de l'anhydride chromique par l'éthanol est donc principalement le Cr_2O_3 noir riche en oxygène déjà préparé par plusieurs méthodes ([3]).

Ce catalyseur est préparé de la façon suivante : 160 g d'anhydride chromique sont dissous dans 2 l d'eau, puis lentement avec agitation, on ajoute 80 ml d'alcool éthylique. La solution devient brune et après 4 h de repos on ajoute de nouveau 80 ml d'alcool éthylique, on laisse bouillir à reflux pendant 24 h. Le précipité est essoré, puis lavé à l'eau chaude et séché à 120° pendant 12 h. Le catalyseur est alors porté à la température de 350° dans un courant d'azote à la vitesse de 1° par minute; il est alors prêt à être employé.

Les sesquiterpènes que nous avons soumis à la déshydrogénation sont les suivants : l'aromadendrène préparé suivant la méthode de Simonsen

provenant de l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus*, de l'α-gurjunène, du gaïol provenant du baume de bois de Gaïac et enfin les fractions sesquiterpéniques $É_4$ 100° de l'essence de géranium Bourbon. Les rendements en gaïazulène observés sont de 15 à 25 % suivant les cas.

Exemple. — Déshydrogénation du gaïol en gaïazulène; le gaïol provenant du baume de bois de Gaïac est purifié par recristallisation dans l'acétone à — 10°. On l'introduit, préalablement fondu, dans un tube qui contient le catalyseur, celui-ci est porté à 370°. Un dosage par colorimétrie de l'huile bleue recueillie à l'extrémité du four indique la présence de 30 % de gaïazulène. Le produit de la catalyse est alors distillé; le gaïazulène est séparé par l'acide orthophosphorique, le complexe rouge formé est détruit par l'eau glacée, il est extrait à l'éther puis il est distillé. On obtient du gaïazulène $É_3$ 143 caractérisé par son spectre d'absorption visible : λ_{max} (mμ) : 575.

Analyse : calculé %, C 90,84; H 9,14; trouvé %, C 90,73; H 9,31.

Le gaïazulène préparé par cette méthode nous a permis d'obtenir des dérivés en quantités notables, en particulier le gaïazulène aldéhyde-3.

(1) PFAU et PLATNER, *Helv. Chem. Acta*, 19, 1936, p. 858.
(2) A. MICHEL et J. BÉNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 315.
(3) J. TURKEVICH, H. FEHRER et H. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la synthèse de la kaolinite à température ordinaire.* Note (*) de MM. **Bernard Siffert** et **Raymond Wey**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que l'ion oxalique favorise la synthèse à température ordinaire d'une phyllite tétraèdre-octaèdre du type kaolin. Elle se forme à pH 7 au sein d'une solution saturée en $Si(OH)_4$ contenant $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Il est très facile de préparer la kaolinite synthétique sous des conditions hydrothermales (1). Mais les géologues et les pédologues estiment que les argiles des sols se forment à température ordinaire. Des synthèses de phyllites réalisées aux environs de 100°C confirment ce point de vue; cependant aucune argile purement alumineuse n'a jamais pu être obtenue dans ces conditions (2). Dans des gels mixtes (silice-alumine) la présence de cristaux de kaolinite a été annoncée, mais leur identification se révèle extrêmement difficile (3).

Nous avons admis que la formation des phyllites était une réaction chimique normale des solutions monomoléculaires de silice quand celles-ci sont mises en présence d'ions Mg^{2+} ou Al^{3+}. Effectivement, en précipitant $Mg(OH)_2$ (à 20°C) au sein d'une solution saturée en $Si(OH)_4$ monomoléculaire on obtient une phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre apparentée aux montmorillonitoïdes (4).

Mais en alcalinisant des solutions contenant Al^{3+} et saturées en silice, ou en acidifiant celles contenant $Al(OH)_4^-$, on ne précipite que des gels amorphes. Cet échec n'est pas surprenant, car la difficulté d'obtenir des phyllites alumineuses provient de la tendance des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ d'admettre la coordinence 4 au lieu de la coordinence 6 qui serait nécessaire (2), (4).

Nous avons substitué aux ions aluminium précédents, l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ où Al est hexacoordonné. Le pH de précipitation commun (silice-alumine) est alors trop élevé pour qu'il puisse se former une phyllite. Mais il est facile de le faire varier en éliminant de la solution une partie des ions oxalate, par exemple sous forme d'oxalate de calcium. Dans ces conditions et à pH 7, on obtient un produit qui présente un début d'organisation permettant de le comparer à la kaolinite.

Mode opératoire. — A 1 250 ml de solution saturée en silice — soit 140 μg SiO_2/ml — on ajoute 100 ml de solution $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ à 3,2 mg Al^{3+}/ml. Le rapport Al_2O_3/SiO_2 en solution est voisin de 3. On ajuste le pH à 6,75 en ajoutant 68 ml de NaOH 0,1 N, puis on diminue la quantité d'oxalate présente par addition de 100 ml de $CaCl_2$ (2 mg Ca^{++}/ml). On sépare CaC_2O_4 formé par centrifugation et l'on abandonne la solution à elle-même. La quantité d'oxalate restant est juste suffisante pour per-

mettre la lente précipitation de l'hydroxyde à ce pH. Au bout de trois semaines il s'est formé un précipité qu'on recueille par centrifugation et qu'on sèche à 95°C. On isole quelques décigrammes de produit sec.

Examen du produit. — Le diagramme de diffraction des rayons X révèle un produit paracristallin. Nous indiquons la position des bandes de diffraction dans le tableau ci-dessous en les comparant à un diagramme de métahalloysite (⁵).

TABLEAU I.

Produit synthétique.			*Métahalloysite.*		
I.	d (kX).		d (kX).	I.	Indices.
10	7	Halo large	7,2-7,5	8	001
2	4,54 4,08	Bande large	4,42	10	02,11
8	3,64 3,19	» »	3,57	8	002
			2,55	7	13,20
5	2,35 2,14	» »	2,37	2	003
0,1	1,62	» »	1,67	5	31,15,24
3	1,45 1,35	» »	1,48	8	06,33

En dehors des bandes (00 *l*) dont la première est noyée dans un halo on observe les bandes (*hk*) les plus intenses d'un réseau bi-dimensionnel de phyllite tétraèdre-octaèdre.

Aucun hydroxyde d'aluminium cristallisé n'est décelable.

— Au microscope électronique on observe des particules à contour régulier diffractant les électrons : le réseau observé est pseudohexagonal.

— La figure 1 reproduit la courbe d'analyse thermique différentielle.

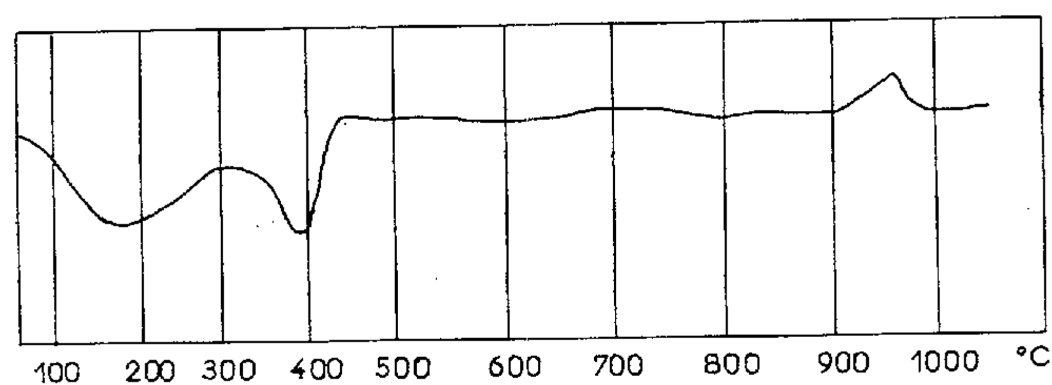


Fig. 1.

Elle présente un pic exothermique à 950°C caractéristique d'un réseau du type kaolin, un phénomène endothermique à basse température dû au départ d'eau adsorbée et un pic endothermique situé vers 400°C, température intermédiaire entre le départ des OH de l'hydrargillite (320°C) et du kaolin (550°C).

— Dans le tableau II, on compare la composition chimique du produit synthétique à celle du kaolin de Saint-Austell ([6]).

TABLEAU II.

Produit synthétique.		*Kaolin Saint-Austell.*	
SiO_2	20,25 %	SiO_2	46,77 %
Al_2O_3	37 »	Al_2O_3	37,02 »
H_2O	41,15 »	H_2O	12,79 »
Na_2O	2,1 »	K_2O	1,49 »

Ces résultats montrent que le produit obtenu a beaucoup d'analogie de structure avec une kaolinite mais sa teneur en silice est trop faible. Il s'agit vraisemblablement d'un assemblage de feuillets élémentaires T. O. dont la couche tétraédrique est incomplète. Ce fait avait été observé pour des phyllites T. O. magnésiennes ([2]).

— Pour confirmer l'influence minéralisatrice de $H_2C_2O_4$ dans la formation du kaolin, nous avons repris les expériences de Noll ([1]) mais diminué la température des essais. En chauffant à 200°C sous pression de vapeur d'eau un gel mixte SiO_2-Al_2O_3 ($SiO_2/Al_2O_3 = 2$), il ne se forme que $Al(OH)_3$-bayérite. Mais en ajoutant 5 % de $H_2C_2O_4$, la kaolinite se forme. La figure 2

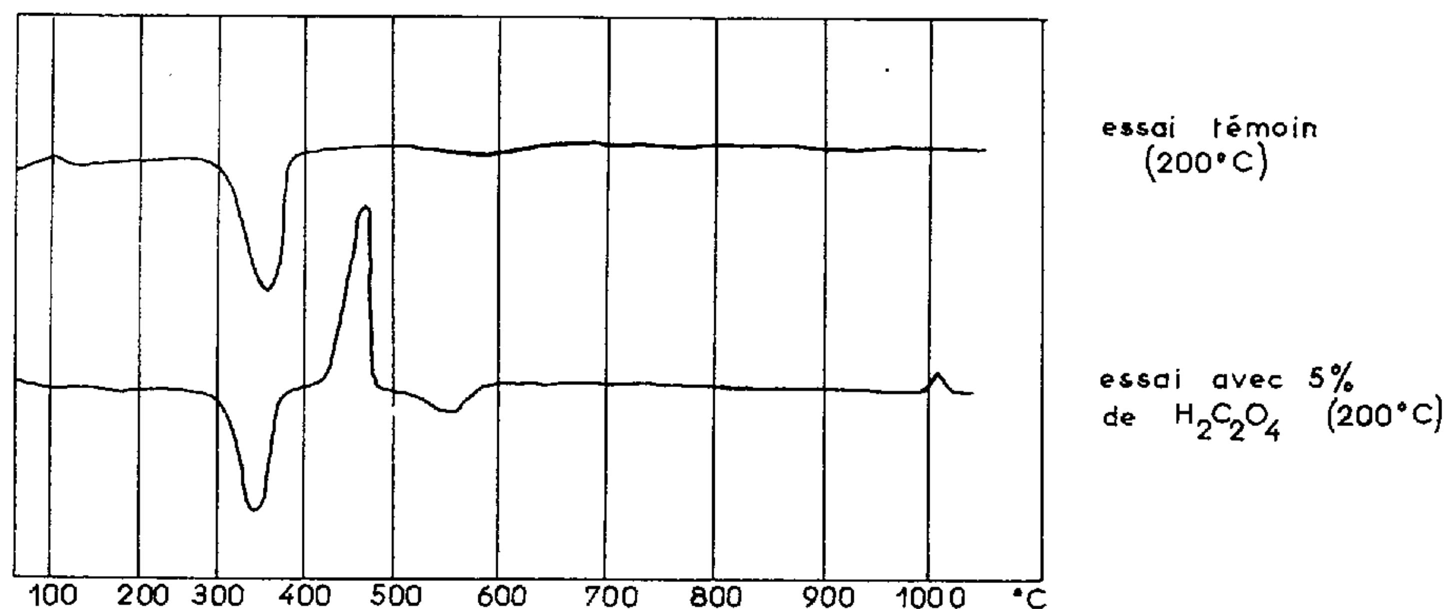


Fig. 2.

reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle correspondantes.

— Les anions capables de former avec l'aluminium des complexes hexacoordonnés agissent donc comme minéralisateur dans la formation du kaolin. Dans la nature ce rôle peut être attribué aux constituants de l'humus.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) W. NOLL, *Mineralog. petrog. Mitt.*, 48, 1936, p. 210; W. NOLL, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage*, 70, 1935, p. 65.

([2]) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([3]) C. GASTUCHE, J. J. FRIPIAT et C. DE KIMPE, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([4]) R. WEY et B. SIFFERT, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([5]) G. W. BRINDLEY, *Mineralogical Soc. London*, 1951, p. 71.

([6]) R. E. GRIM, Mc Graw Hill Cie, 1953, p. 370.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de séléniures de chrome.* Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit les structures monocliniques de Cr_3Se_4 et de Cr_7Se_8 apparentées au type NiAs. Dans ces composés non stœchiométriques les lacunes sont ordonnées à température ordinaire.

Les séléniures de chrome Cr_{1-x} Se sont préparés par chauffage prolongé à 1 100°C en tube de quartz scellé sous vide d'un mélange en proportion calculée de chrome et de sélénium de haute pureté. Après broyage le produit est recuit à 1 100°C et refroidi avec un gradient de 12°C/h. L'homogénéité est contrôlée aux rayons X (chambre à monochromateur). La composition est confirmée par dosage de chrome à l'état de Cr_2O_3.

Dans un premier stade on détermine le type de déformation [1] et la maille vraie qui est un multiple de celle de NiAs. Dans un deuxième stade, à l'aide des seules raies de surstructure, on détermine l'ordre des lacunes du réseau de chrome [2]. Enfin, dernier stade, on évalue les déplacements atomiques [1] par rapport à la structure de NiAs de façon à obtenir le meilleur accord avec toutes les intensités observées.

Cr_3Se_4. — La maille monoclinique est multiple de celle indiquée par Haraldsen [3]. Les lacunes occupent un réseau de translation $I\left(000; \frac{111}{222}\right)$. Le tableau I résume les paramètres cristallographiques dans le groupe $I\,2/m - (C_{2h}^3)$ qui reflète bien la parenté avec NiAs. La figure 1 décrit la structure dans les groupes $I\,2/m$, $C\,2/m$ (conventionnel) et $A\,2/m$. Sont isomorphes de Cr_3Se_4 les composés suivants : Ni_3Sn_4 [4], Fe_3Se_4 [5], Cr_3S_4 et $NiCr_2S_4$ [6], Co_3Se_4 [7], Ni_3Se_4 [8], V_3Te_4 [9], Cr_3Te_4 [10], $NiCr_2Se_4$ [11].

TABLEAU I.

Cr_3Se_4 monoclinique : $a = 6,32$; $b = 3,62$; $c = 11,77$ Å ;
$\beta = 91°28'$; $Z = 2$; $D_x = 5,818$ g/ml.
Groupe $I\,2/m - C_{2h}^3$.

Positions atomiques.		x.	z.
Lacunes	en $(2a)$ (000)	0	0
Cr_I	» $(2c)$ $\left(00\frac{1}{2}\right)$	0	$\frac{1}{2}$
Cr_{II}	» $(4i) \pm (x0z)$	0,022	0,240
Se_I	» $(4i)$ »	0,336	0,866
Se_{II}	» $(4i)$ »	0,329	0,379

Description $C\,2/m$: $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$; $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}' = -\mathbf{c}$; $a' = 13,21$ Å ; $\beta' = 151°26'$.

Description $A\,2/m$: $\mathbf{a}'' = -\mathbf{a}$; $\mathbf{b}'' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}'' = +(\mathbf{a} + \mathbf{c})$; $c'' = a' = 13,21$ Å ; $\beta'' = 117°6'$.

Cr_7Se_8. — Ce composé constitue un type nouveau, non encore signalé d'ordre de lacunes. Celles-ci occupent un réseau de translation $F\left(000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau II. La figure 2 décrit la structure dans les groupes F $2/m$ et C $2/m$ — (C^3_{2h}) (conventionnel).

TABLEAU II.

Cr_7Se_8 monoclinique $a = 12{,}67$; $b = 7{,}37$; $c = 11{,}98$ Å;
$\beta = 90°57'$; $Z = 4$; $D_x = 5{,}910$ g/ml.
Groupe F $2/m$ — C^3_{2h}.

Positions atomiques.			x.	y.	z.
Lacunes en		$(4a)\,(000)$	–	–	–
Cr_I	»	$(4b)\left(0\frac{1}{2}0\right)$	–	–	–
Cr_{II}	»	$(8e)\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0\right)\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}0\right)$	–	–	–
Cr_{III}	»	$(8h) \pm \left(\frac{1}{4}y\frac{1}{4}\right)$	$\frac{1}{4}$	0,244	$\frac{1}{4}$
Cr_{IV}	»	$(8\,i) \pm (x0z)$	0,494	0	0,268
Se_I	»	$(8\,i)$ »	0,173	0	0,122
Se_{II}	»	$(8\,i)$ »	0,669	0	0,126
Se_{III}	»	$(16\,j) \pm (xyz;\ x\bar{y}z)$	0,422	0,240	0,131

Description C $2/m$: $\mathbf{a}' = -\mathbf{a}$; $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}' = \frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{2}$; $c' = 8{,}65$ Å; $\beta' = 136°9'$.

Les atomes de sélénium formant un paquetage compact sensiblement hexagonal ont été omis dans les figures.

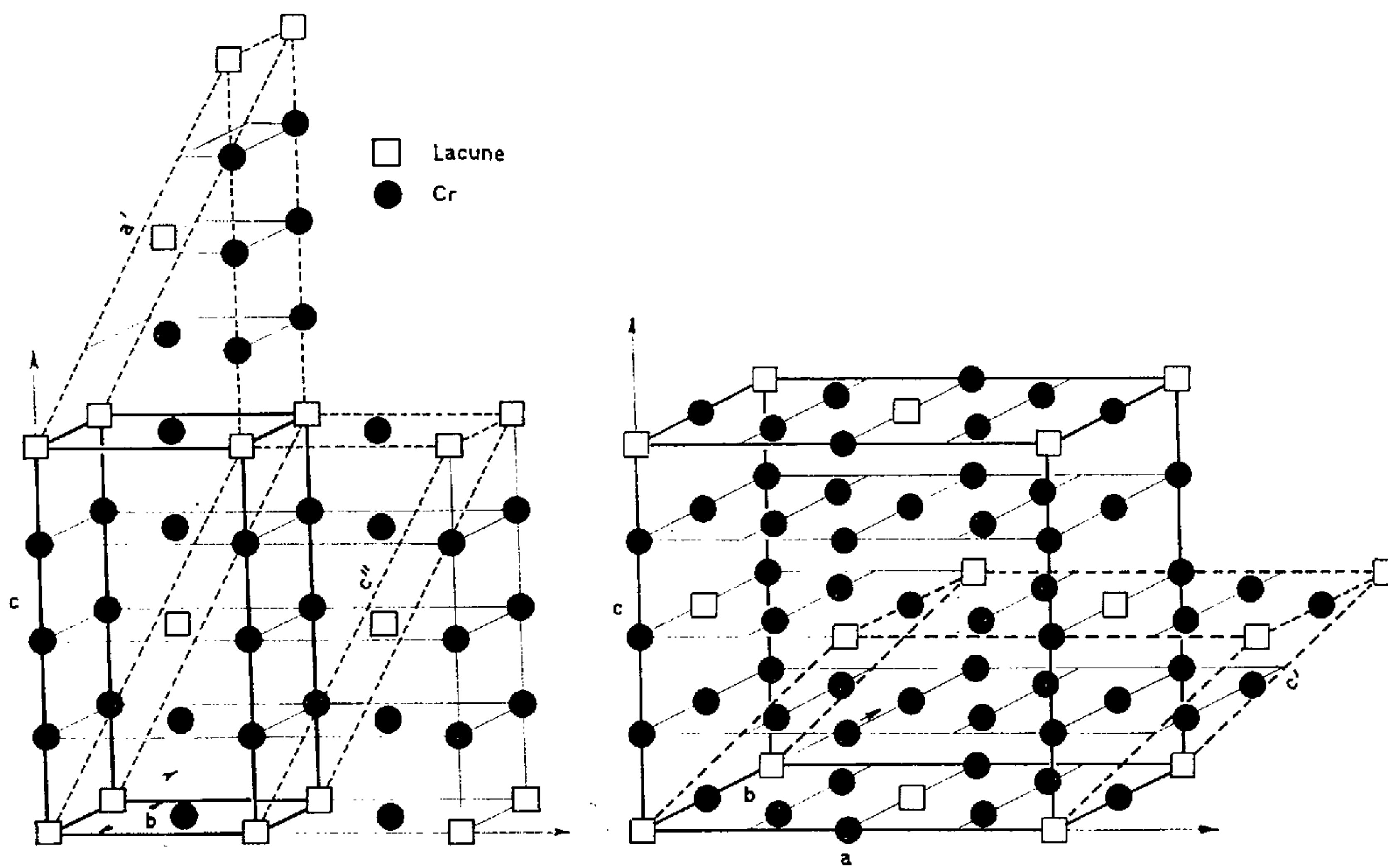


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cr_3Se_4. Description I $2/m$ en trait plein, C $2/m$ et A $2/m$ en pointillé.
Fig. 2. — Cr_7Se_8. Description F $2/m$ en trait plein, C $2/m$ en pointillé.

Les deux composés étudiés vérifient l'hypothèse, énoncée par l'un de nous et basée sur des calculs d'énergie électrostatique ([12]), que dans des composés non stœchiométriques, à caractère même partiellement ionique, l'énergie électrostatique est suffisante pour provoquer l'ordre des lacunes. Un grand nombre d'études ([5]), ([6]), ([10]), ([11]), ([12]), ([13]), ([14]) est venu confirmer cette hypothèse.

Nous préciserons ultérieurement les domaines d'homogénéité, l'existence d'autres phases du système Cr-Se et leur structure magnétique par diffraction neutronique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) La déformation est due à ce que les anions du paquetage compact se divisent en groupes ayant des voisinages différents. Dans Cr_3Se_4, Se_I et Se_{II} ont respectivement 5 et 4 voisins Cr. Dans Cr_7Se_8, Se_I, Se_{II} et Se_{III} ont respectivement 5, 6 et 5 voisins Cr.

([2]) En vertu du principe de Babinet, tout se passe comme si les raies de surstructure étaient dues à un réseau constitué uniquement par des atomes de chrome, placés à l'endroit des lacunes.

([3]) H. Haraldsen et F. Mehmed, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 369.

([4]) H. Nowotny et K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 37, 1946, p. 23.

([5]) A. Okazaki et K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.

([6]) F. Jellinek, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.

([7]) F. Bøhm, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1510.

([8]) F. Grønvold et E. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1440; H. Haraldsen, *Experientia*, S. 7, 1957, p. 165.

([9]) F. Grønvold, O. Hagberg et H. Haraldsen, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.

([10]) A paraître en collaboration avec F. Jellinek.

([11]) M. Chevrèton (sous presse).

([12]) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.

([13]) J. S. Kasper et J. S. Prener, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 246.

([14]) J. S. Kasper et C. L. Christ, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1897.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble et Faculté des Sciences de Lyon, Centre de 3e cycle de Génie chimique.*)

GÉOLOGIE. — *Nature minéralogique de la fraction argileuse des sédiments sidérolithiques et des argiles de décalcification de la feuille de Poitiers.* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La kaolinite est le minéral prédominant de ces sédiments, mais elle est toujours associée à de l'illite et parfois à de la montmorillonite. La goethite est également très fréquente. Ces caractères minéralogiques sont communs aux argiles sidérolithiques et aux argiles récoltées dans des poches des calcaires jurassiques.

J'ai étudié une trentaine d'échantillons provenant de points variés de la feuille géologique de Poitiers.

La détermination minéralogique a été faite par la technique des agrégats orientés, à l'aide d'un diffractomètre C. G. R.

Les résultats sont représentés sur la figure, sous forme d'un diagramme triangulaire où les sommets représentent, respectivement, la kaolinite, la montmorillonite et l'illite.

Les déterminations quantitatives, même à l'aide d'un diffractomètre, sont délicates. Ceci tient essentiellement au fait que le fond continu produit par le support des échantillons (lame de verre) et les fractions non cristallisées ou mal orientées des échantillons, est très variable d'une préparation à l'autre.

La difficulté a été tournée de la manière suivante :

— l'élimination du fond continu est faite de manière graphique, de manière à isoler les pics;

— on considère uniquement, pour chaque minéral, la raie (001) qui est généralement la plus forte.

A la longueur de la plus grande des raies (001) d'un spectre, on fixe une valeur donnée (10 par exemple) et par une règle de trois on calcule les valeurs correspondantes pour les raies (001) des autres minéraux [1].

Ces valeurs obtenues, on calcule le pourcentage que représente chacune d'entre elles par rapport à leur somme. La construction du diagramme triangulaire est ensuite effectuée de manière classique.

Les pourcentages ainsi obtenus donnent, semble t-il, une idée assez exacte de la composition minéralogique des échantillons, mais il faut souligner qu'il s'agit de valeurs relatives pouvant être entachées d'erreur plus ou moins systématiques.

L'ensemble des résultats donnés ici provient d'échantillons traités de manière identique. J'ai toujours mesuré la longueur des pics sur des diffractogrammes d'agrégats glycérinés (afin d'écarter les feuillets de la montmorillonite), la grosseur des particules de la préparation étant voisine du micron.

Cette méthode, relativement simple lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de kaolinite, illite et montmorillonite, devient plus délicate

si le sédiment étudié contient en plus de la chlorite. En effet, la raie (001) de ce minéral à 14 Å rend plus difficile l'estimation du fond continu pour la raie (001) de la montmorillonite glycérinée (17-18 Å) et surtout la raie (002) de la chlorite se confond avec la première raie de la kaolinite (7,14 Å).

En utilisant ce procédé graphique, on voit sur la figure 1 que les sédiments sidérolithiques se caractérisent de la manière suivante :

— prédominance absolue de la kaolinite à l'exception d'un échantillon récolté à Montmorillon (Vienne) et particulièrement riche en montmorillonite;

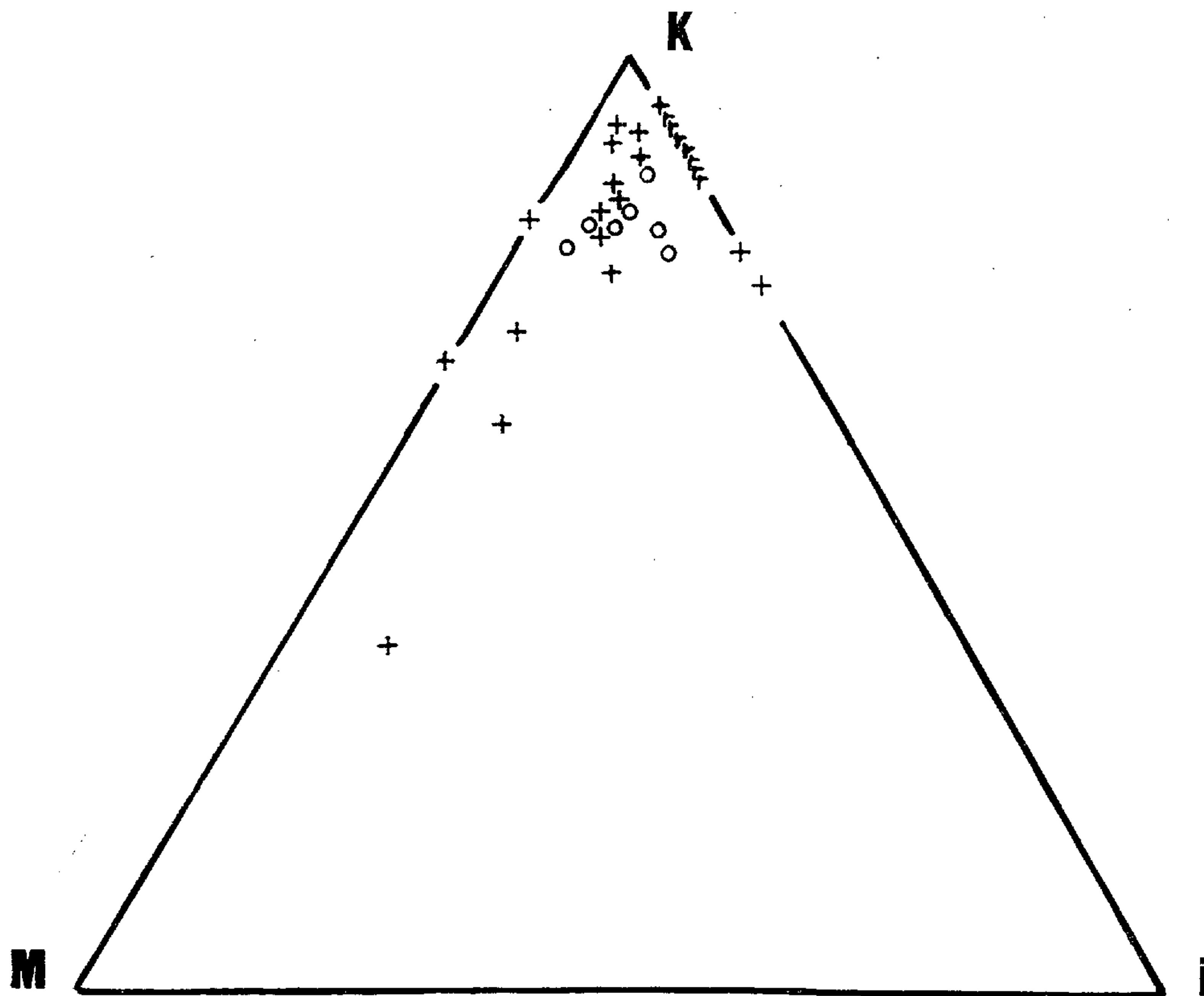
— présence constante d'illite associée à cette kaolinite;

— présence assez fréquente de montmorillonite;

— enfin, bien que non figurée sur le diagramme, ces sédiments contiennent presque tous de la goethite (raies à 4,14, 2,68 et 2,42 Å).

Ces résultats sont conformes à ceux généralement donnés pour les assises sidérolithiques [2], [3], toutefois la présence constante d'illite a rarement été signalée.

La figure comporte également les points obtenus à partir des spectres



Croix : Échantillons de sidérolithique de transport.
Cercles : Échantillons d'argiles des poches des calcaires jurassiques.

des échantillons récoltés dans des poches du Bajocien et du Bathonien de la feuille de Poitiers.

On constate que les résultats sont identiques à ceux obtenus pour le Sidérolithique.

Ainsi se pose un problème asses complexe qui est la distinction entre le Sidérolithique de transport et les argiles des poches de décalcification. Le remplissage des fentes du Jurassique par le Sidérolithique est un phénomène qui a été signalé à maintes reprises, et de fait sur le terrain, en dehors du mode de gisement, l'aspect des argiles du Sidérolithique est le plus souvent le même que celui des argiles en poches dans les calcaires. La nature minéralogique de ces sédiments étant de plus semblable, la distinction entre les deux formations est, de ce fait, compliquée.

La seule propriété physique qui permette, au laboratoire, de distinguer ces deux sortes d'argiles est le pH de la suspension aqueuse des échantillons. Nettement acide pour le Sidérolithique de transport, le pH est toujours basique pour les sédiments récoltés dans les poches du Jurassique. Mais, en admettant le remplissage de ces fissures par du Sidérolithique, cette basicité peut très bien avoir été acquise *a posteriori* par la circulation des eaux.

La technique sédimentologique qui devrait permettre de se rendre compte s'il existe une différence d'origine entre ces sédiments est l'étude de leurs minéraux lourds.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Desprairies, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2907.

(2) G. Millot, *Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses*, 1949 (*Bull. Ass. Ing. Geol. Univ. Nancy*).

(3) G. Kulbicki, *Étude du Sidérolithique du Nord de l'Aquitaine* (*Thèse*).

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *A propos du « Sidérolithique » sous-vendéen.*
Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Entre Poitiers et Thouars il existe des roches « malades » des formations meubles de transport (Sidérolithique *s. l.*) et des formations cimentées superficielles.

1. *L'altération profonde des roches du socle.* — De nombreuses carrières exploitent, sur plusieurs mètres (5 à 10 m) le produit *in situ* de l'altération des granulites : au Nord-Est de Lageon, à Lhopiteau, à Noirterre (le Four), entre Maisontiers et Tessonnière (butte 150), au Sud et au Sud-Est de Lhoumois (butte 171, Bel Air), etc. La granulite saine est riche en feldspaths potassiques (orthose et microcline) et l'on observe, en coupes fraîches, les différents stades de la décomposition de ces feldspaths en une argile kaolinique blanche au sein de laquelle sont noyés les grains de quartz et les paillettes de mica.

A la sortie Est de Boussais c'est le granite à biotite qui est décomposé en une arène de teinte parfois rouge violacé. A Sourches-le-Bas ce même granite, granulitisé, est altéré au voisinage de la couverture liasique. Dans la même disposition, les amphibolites de la tranchée d'Airvault et le granite rose à amphibole de la Gouraudière sont désagrégés sur 1 à 2 m.

Au Nord de Viennay, la briqueterie Ayrault exploite, sur plus de 10 m, les produits de l'altération profonde du Briovérien métamorphique (schistes micacés, gneiss granulitique).

Les faits constatés dans la tranchée d'Airvault ou à la Gouraudière et la présence d'une arkose fossilifère (Domérien) au Nord d'Azay-sur-Thouet, incitent à penser qu'une partie au moins de ces faciès d'altération profonde seraient préliasiques. Cependant la plus grande partie des roches « malades » que nous venons de signaler se sont vraisemblablement constituées à des époques plus récentes du Secondaire et du Tertiaire.

2. *Les formations meubles de transport dans l'Entre-Plaine-et-Gâtine du Poitou septentrional.* — 1° La plus remarquable de ces formations est un cailloutis à galets de quartz et de silex qui se trouve être cartographié sous quatre signes différents dans le cadre de la feuille de Bressuire (2e éd.) : l^4 barré, J barré, m_{III}, *mp*.

A Lhopiteau les produits *in situ* de l'altération de la granulite (plus de 8 m) sont masqués sous 2 à 3 m d'un sable argileux grossier renfermant des galets de quartz souvent très réguliers de forme et des galets de silex de teinte noir-bleuté, eux-mêmes indiscutablement roulés mais de forme quelconque. On retrouve la même formation, dans la même disposition, à Saint-Porchaire (tranchée de la route de Chambroutet), au Four (Ouest de Noirterre), à Leigné, à Lageon. Au Nord-Est de Saurais, près de la Guénerie, on voit, sur 2 à 2,50 m, une masse de galets de quartz et de galets de silex inclus dans une gangue sableuse et nettement interstratifiés dans des sables rougeâtres, graveleux et argileux à la base, plus fins et moins argileux au

sommet. Le même cailloutis s'observe, plus ou moins remanié, dans le bois de Magot, autour de l'étang Rousseau, près de la Ferme Neuve, aux Hautes Noues et au Nord-Ouest de la Pionnière où il est associé à des argiles jaunes, grises, blanches ou panachées tantôt pures, tantôt riches en sable.

2° Au sommet de la butte cotée 150 (Sud-Ouest de Tessonnière) la granulite altérée est surmontée par une formation de transport : il s'agit soit d'un sable argileux riche en paillettes de mica et dans lequel les grains de quarts ont des arêtes émoussées, soit d'un sable gris très fin, soit d'une argile blanche très pure. Ces trois faciès sont superposés dans une petite carrière voisine de la carrière principale.

A la Maucarrière, la série sédimentaire comporte, à la base, des bancs d'une argile gris bleuté ou jaunâtre alternant avec des lits d'un sable fin et clair. Souvent les argiles offrent un aspect feuilleté : les feuillets argileux sont séparés par une pellicule de sable siliceux blanc et pulvérulent (ainsi entre la Maucarrière et Enjouran, ainsi au Nord de la route Airvault-Saint-Jouin, à la latitude de Douron).

A Viennay les roches malades du socle sont masquées sous deux — et même trois — formations sédimentaires distinctes. D'une part, des argiles noires ou grises, épaisses de 1 à 1,50 m, auxquelles succèdent des sables gris très argileux, dans la partie centre-nord du front de taille. Dans la partie Est de ce front c'est un niveau caillouteux (20 à 50 cm), riche en fragments de quartz ou de phtanites aux angles émoussés et noyés dans un sable graveleux, qui repose sur le socle altéré. Il semble que cette assise ainsi que les argiles grises ou sépia coupées de lits de sables qui la surmontent soient stratigraphiquement distinctes des argiles noires et des sables argileux gris qui occupent la poche centrale. D'autre part, et nappant le tout, une masse argilo-sableuse ou sablo-argileuse de teinte ocre ou blanche, riche en grains de quartz peu usés et en mica, renferme localement des fragments de grès à ciment ferrugineux. La formation prend, dans ce cas, un aspect marbré (teinte rouille). Des nodules ferrugineux apparaissent également au sein des roches altérées en place du socle, lesquelles se distinguent alors mal de la formation de transport culminante. Du moins est-il clair que cette dernière procède, selon toute vraisemblance, de la mobilisation ou du lessivage des produits d'une altération profonde préalable des roches du substratum.

3° A Borcq et à Douron certains faciès sont plus originaux : si les sables des Patelières offrent, dans les parties inférieure et moyenne du front de carrière un cachet cénomanien fort net, il existe à Borcq, tant à l'Ouest qu'au Nord du village, des sables grossiers, très argileux et très rubéfiés, auxquels sont associés des blocs siliceux, d'aspect scoriacé, que G. Waterlot a considérés comme des meulières [1]. De tels blocs sont visibles au pied de la croix dressée au carrefour de la route des Patelières et de la route d'Airvault, ainsi que dans une mare située en bordure de cette dernière et dans les champs voisins. A Douron, près du château d'eau (cote 129)

des sables rouges comportent, au sommet, de minces plaquettes d'une meulière blanchâtre tandis que des blocs de grès, très fortement et très irrégulièrement silicifiés, couronnent le mamelon.

3. *Les grès et les poudingues associés aux formations meubles précédentes.* — A 1 500 m à l'Ouest de Douron le sommet de la butte cotée 130 porte des dalles degrès siliceux à grain très fin et de teinte claire. On retrouve le même faciès (cassure lisse, aspect vitreux) à l'Ouest de Borcq (butte 139). Dans le bois de Véluché, outre les grès à ciment ferrugineux naguère utilisés par les forges de La Peyratte, il existe des grès siliceux à gros grains de quartz, à cassure lustrée, de teinte ocre. Des grès analogues couronnent la butte 122, au Nord-Ouest de Taizé, et se retrouvent dans le parc d'Oiron. Au Sud-Est et au Sud de Rigné (notamment près du point coté 119) des amas ou des traînées de galets (quartz et surtout silex jurassiques) confèrent à certaines dalles l'aspect d'un véritable poudingue. Si donc les sables de Rigné peuvent être considérés comme du Cénomanien probable, on doit admettre que le sommet de ces sables a été activement raviné et que les phénomènes de silicification superficielle dont portent témoignage les grès et poudingues qui coiffent les buttes, sont postérieurs à ces remaniements.

A l'Ouest et au Sud-Ouest de la Maucarrière les dalles gréseuses ont un ciment parfois très ferrugineux, tandis que les grès siliceux l'emportent à la Salle Guibert (buttes 139 et 150), dans le bourg d'Enjouran, entre Maisontiers et Lhopiteau (près du Petit Buisson), au Sud de Lhopiteau (butte 156), entre Lhopiteau et Chiché.

Dans ces mêmes contrées les grès sont associés à un poudingue à ciment siliceux au sein duquel on identifie parfaitement les galets de quartz *et les galets de silex* du cailloutis que nous avons précédemment décrit : ainsi à Lhopiteau, à la Grande Noue (Ouest de Maisontiers), au sommet de la butte 150 (Sud-Ouest de Tessonnière).

Conclusions. — 1° Le cailloutis à galets de quartz et de silex qu'on rencontre de Bressuire au bois de Magot nous paraît offrir la même signification et occuper le même niveau stratigraphique que le cailloutis à chailles de la formation de la Brenne avec lequel il présente d'ailleurs de réelles analogies de faciès (Éocène supérieur) ; 2° Ce cailloutis est associé à des sables et à des argiles qui n'ont malheureusement pas livré de fossiles : leurs caractères granulométriques et leur composition minéralogique permettent cependant de les distinguer des terrains cénomaniens ; la présence à Borcq et à Douron d'horizons meuliers renforce d'autre part le bien-fondé de leur attribution à la série des terrains dits « sidérolithiques » ; 3° Les grès et poudingues associés sont les produits de silifications fini-ou post-sidérolithiques tandis que les roches « malades » sous-jacentes témoignent d'une altération pré-sidérolithique du socle vendéen.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) G. Waterlot, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 66, 1946, p. 171-179.

(Institut de Géographie, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Houiller dans l'unité inférieure des nappes du Guil (Zone du Briançonnais).* Note (*) de M. **Daniel Lonchampt**, transmise par M. Léon Moret.

Au cours de l'étude du gisement paléovolcanique permien de la fenêtre du Guil, nous avons découvert un affleurement de terrains carbonifères inconnus jusqu'à présent dans cette région. Nous ne rappellerons pas ici la description détaillée de cette coupe très célèbre qui nous est offerte par la gorge profonde du Guil quelques kilomètres à l'Est de Guillestre ([1]). Le cœur de l'anticlinal de l'unité inférieure du Guil était jusqu'à présent considéré comme constitué d'andésites surmontées par le verrucano et les quartzites triasiques. La rive gauche du Guil, en bordure même du torrent, ne montre que des roches volcaniques de teinte verte ou violacée. La rive droite par contre présente, à la base, des roches pyroclastiques acides encore plus anciennes qui, par leur plongement Sud-Est disparaissent sous le Guil, n'affleurant plus en rive gauche. Toujours sur cette rive, en bordure gauche mais surtout droite d'une crevasse par où descend le ruisseau intermittent de Pré Riond, affleure un petit pointement du socle. La crevasse, très étroite et subverticale, est due à une petite faille jalonnée de mylonites. L'affleurement du socle est constitué d'Ouest en Est par :

— un petit pointement disparaissant sous les éboulis, formé de grès sombres micacés avec des passées de schistes noirs très fins;

— plusieurs bancs de grès clairs eux aussi micacés, se chargeant localement en galets de cristallin.

L'épaisseur de ces niveaux, redressés à la verticale, est d'environ 20 m. Sur l'échantillon, la ressemblance de ces grès noirs ou clairs avec les grès du Houiller briançonnais de Chanteloube ou de Réotier notamment est frappante. L'étude pétrographique ne fait que confirmer cette identité de faciès.

Grès noir. — Au microscope la roche est constituée de quartz, feldspaths, biotite, muscovite, sphène, séricite, argiles et minéraux opaques. La dimension maximale du grain ne dépasse pas 0,5 mm. Le quartz est l'élément prédominant dans la roche; il se présente en fragments anguleux légèrement émoussés. On voit également quelques microgalets de quartzites fortement pigmentés par des oxydes de fer; les débris de feldspaths sont en général complètement altérés et indéterminables. Il existe cependant quelques individus d'une fraîcheur remarquable qui sont de l'oligoclase. Le sphène est lui aussi nettement détritique et souvent altéré. Ces minéraux sont emballés par une pâte cryptocristalline quartzeuse et phylliteuse (séricite, argiles), parcourue par des filets chargés de matière charbonneuse brun noirâtre. La muscovite est abondante, en lamelles effilochées. Quelques

lamelles montrent cependant des caractères très nets de recristallisation, soit à partir de la séricite, soit à partir de biotites.

Grès clairs. — Le grain est encore plus fin que dans les grès noirs, et le ciment pélitique ainsi que les micas sont plus abondants. Les grains de feldspaths sont rares. Ceux de quartz ont une extinction fortement onduleuse. La biotite est chlorotisée, les traces de clivages, ainsi que dans la muscovite, sont épaissies par des traînées opaques. Ces micas sont fréquemment flexueux, tordus, parfois déchirés en fines lanières suivant les clivages, et se groupent localement en faisceaux.

La nature et la structure de ces roches gréseuses à ciment pélitique correspondent assez bien à des dépôts rapides, sans classement, de matériaux résiduels arrachés brusquement par l'érosion. De tels phénomènes ont pu se produire lors d'une phase de plissement, ce qui serait en accord avec l'opinion de certains auteurs ([2]) qui insistent sur ces mouvements précédant le dépôt du verrucano, mouvements qui ont vraisemblablement débuté pendant la sédimentation houillère. L'absence de fossiles ne nous permet pas de dater avec précision ces grès. Mais par analogie de faciès avec les terrains houillers de la haute vallée de la Durance, nous pouvons leur attribuer un âge westphalien supérieur. Nous ne retrouvons pas ici la puissante assise conglomératique de la Blachière (Haute-Ubaye), présumée stéphanienne par M. Gidon, et qui pourtant se situe dans le même axe anticlinal. L'étendue trop réduite de l'affleurement ne permet cependant pas de conclure à une lacune de ce Stéphanien, bien qu'elle soit possible.

Quant au mode de gisement actuel de ce Houiller du Guil, il semble qu'on ait ici une écaille issue de la charnière anticlinale plutôt que la charnière elle-même, cette « écharde » venant se coincer dans les roches volcaniques.

Bien que réduit, cet affleurement présente cependant un grand intérêt tectonique, car nous connaissons maintenant la semelle houillère de l'unité inférieure du Guil. Elle confirme l'analogie existant entre cette dernière et les écailles frontales de Réotier-Chanteloube, ainsi que l'avait déjà établi J. Debelmas ([3]).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) M. Gignoux et L. Moret, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 21, 1937, p. 222. et J. Debelmas, *Bull. Serv. C Géol. Fr.*, n° 257, 1959, p. 173.

([2]) R. Feys et Ch. Greber, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 20, 1950.

([3]) J. Debelmas, *Mém. Serv. C. Géol. Fr.* 1955.

(Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

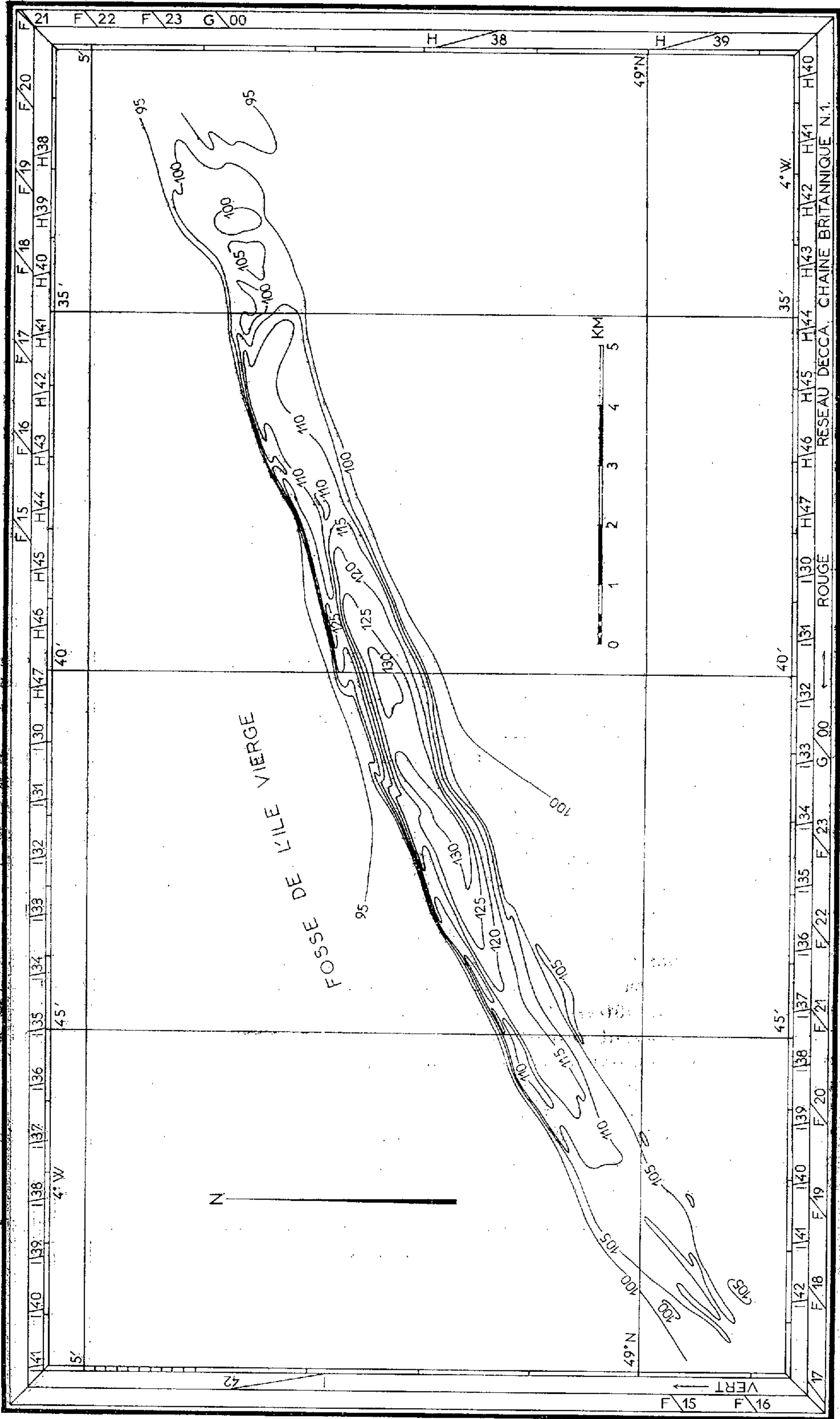
GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur une nouvelle fosse de la Manche occidentale, la « fosse de l'île Vierge ».* Note (*) de M. **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le plateau continental celtique et la Manche occidentale forment autour de la Bretagne une immense plate-forme sous-marine où les accidents topographiques sont rares. Les cartes marines signalent cependant dans la Manche quelques « fosses », sortes de gouttières allongées de l'Est - Nord-Est à l'Ouest - Sud-Ouest, dont la profondeur dépasse parfois de 80 m les cotes du plateau avoisinant, et qui peuvent donc servir de repères pour la navigation au sondeur. La plus grande de ces fosses est la « fosse centrale », qui s'étend depuis le Nord de Cherbourg jusqu'au large de Roscoff. Une autre, qui semble la continuer, se situe au Nord-Ouest de l'île d'Ouessant. Entre ces deux fosses, on ne connaissait aucune dépression importante.

Depuis un an cependant, les langoustiers bretons vont pêcher dans une dépression, inconnue jusqu'ici, qu'ils ont nommée « fosse de l'île Vierge », parce qu'elle se trouve au Nord du phare du même nom ([1]). Sur leurs indications, je suis allé, à bord du *Pluteus II* ([2]), reconnaître cette fosse, en faire un levé topographique et y tenter des dragages géologiques. Sa forme est très allongée (*fig.*) ([3]), avec une longueur de 20 km environ pour une largeur de 1,5 km et une profondeur maximale de 132 m. Le rebord nord est très abrupt et forme même par endroits une véritable falaise. Au pied de cette falaise se trouve généralement un ressaut assez souple de 5 m de hauteur; puis une pente douce conduit au fond même de la dépression. Vers le Sud, la remontée est lente, mais il existe toujours une rupture de pente à l'endroit où l'on atteint le rebord du plateau. Fait curieux, ce rebord sud est plus profond (100 m) que le rebord nord (95 m), et cette légère dénivellation se maintient à l'Ouest, au-delà de la terminaison de la fosse, sous la forme d'une petite « cuesta » qui prolonge le rebord nord.

La falaise nord est rocheuse et a permis par deux fois de ramasser des échantillons de roches « en place ». C'est une craie glauconieuse, qui évoque la craie verte du Turonien inférieur ([4]). En revanche, le ressaut du pied de la falaise ne semble pas rocheux. Les dragages ont chaque fois rapporté un sable grossier, riche en quartz, ce qui est anormal dans cette partie de la Manche (G. Boillot, 1961) ([5]).

Le ressaut est donc vraisemblablement un banc de sable plus ou moins remanié par les courants actuels, mais dont l'origine peut être ancienne et continentale. Enfin, le fond de la fosse est occupé par des cailloutis, parfois sableux, et la pente sud par des sables à Bryozoaires, plus ou moins caillouteux où percent çà et là quelques pointements rocheux. Les deux


FOSSE DE L'ILE VIERGE
RESEAU DECCA CHAINE BRITANNIQUE N.1.
ROUGE
VERT
KM
0 1 2 3 4 5
49° N
4° W.
35'
40'
45'
5'
95
100
105
110
115
120
125
130

extrémités de la fosse paraissent encombrées par des bancs de sable, mais à l'Ouest des reliefs irréguliers, où la drague peuts 'accrocher, évoquent une morphologie karstique (lapiez).

L'intérêt géologique de cette nouvelle fosse est multiple. En premier lieu, elle constitue une importante écorchure dans la couche tabulaire du Crétacé, qui forme le fond horizontal de la Manche. Elle permet ainsi au Turonien d'affleurer, ce qui précise les travaux antérieurs sur cette région (L. Dangeard, 1928; W. B. R. King, 1954) [6]. Ensuite, elle est un jalon supplémentaire pour la connaissance du réseau karstique ancien que représentent les fosses de la Manche occidentale (G. Boillot, 1960) [7]. La fosse de l'île Vierge prolonge assez bien la fosse centrale vers la fosse d'Ouessant. Enfin, elle permet peut-être d'expliquer la formation de ce réseau. La forme rectiligne et verticale de la falaise nord évoque, en effet, une faille. La vallée karstique se serait ainsi installée à l'endroit d'une cassure de la couche crayeuse. Cette cassure n'a joué que de 5 m depuis le Crétacé, comme le montre la dénivellation entre le rebord nord et le rebord sud de la fosse et la cuesta qui la prolonge à l'Ouest. Mais elle peut correspondre à une faille plus profonde et plus ancienne.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A 24 miles exactement, au Nord magnétique (*voir* la position sur la figure), l'île Vierge se trouve sur la côte nord du Finistère, à mi-chemin entre Roscoff et Ouessant.

(2) Navire océanographique de la Station biologique de Roscoff. Le Directeur de la Station, G. Teissier, a autorisé cette mission.

(3) Courbes de niveau de 5 en 5 m à partir du o des cartes marines (plus basses mers). Levé topographique par écho-sondage (précision : 50 cm à 1 m). Navigation par système Decca (précision : 60 à 70 m). Fond cartographique Decca L (D 1) 2644. Le *Pluteus II* effectua 25 profils, distants de 1 km environ, et perpendiculaires à la fosse, en suivant les hyperboles vertes du réseau Decca, portées en marge de la figure, et en relevant la position Decca toutes les 2 mn. Corrections des hauteurs de la marée en prenant pour base la marée à l'Abervrach (prédiction du Service hydrographique de la marine pour les journées du 26 mai et du 14 juin 1961).

(4) Les échantillons ont été examinés par Y. Le Calvez et P. Marie. Voici le résultat de cet examen : « craie calcaro-dolomitique, recristallisée et glauconieuse. Quelques grosses Globigérines très encroûtées. Faciès de la roche rappelant la proximité des couches à Orbitolines, mais n'ayant procuré aucun Foraminifère caractéristique du Cénomanien. Évoque la base du Turonien, souvent riche en grosses Globigérines comparables à celles trouvées ici » (P. Marie).

(5) *Cahiers Biologie marine*, t. 2, 1961, p. 187-208.

(6) L. DANGEARD, *Ann. Inst. Océanogr.*, nouv. série, 6, fasc. 1, 1928; W. B. R. KING, *Quart. J. Geol. Soc. of London*, 110, 1954, p. 77-102.

(7) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur les « illites gonflantes ». Identification, analogies et nomenclature.* Note (*) de M. **André Rivière**, M[lle] **Solange Vernhet** et M. **Herman Willem Van der Marel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des variations des grands écarts réticulaires en présence de différents cathions et du glycérol conduit à distinguer nettement (malgré certaines analogies) l'illite gonflante de Van der Marel des montmorillonites, des vermiculites et des illites.

L' « illite gonflante », décrite par l'un d'entre nous (V. d. M.) sous le nom d' « ammersoïte » (1), (2) a été réétudiée au Laboratoire de Sédimentologie de la Faculté des Sciences à l'occasion d'un travail d'ensemble relatif à la création d'une collection de minéraux-types pour le Groupe français des Argiles. Les mesures ont été faites dans des conditions de réglage géométrique aussi parfaites que possible du diffractomètre CGR utilisé. Plus de 100 essais ont été effectués.

Nous avons complété et précisé les données initiales exposées dans les publications antérieures de Van der Marel (1), (2). Les échantillons étudiés donnent lieu aux observations suivantes :

1° En dehors de l'illite gonflante, et d'une petite quantité de kaolinite et d'illite ordinaire, on a observé des traces de chlorite.

2° En présence d'ions K, l'écart réticulaire de l'illite gonflante diminue et l'on obtient, pour des valeurs comprises entre 9,96 et 10 Å, un pic aigu qui ne se distingue pas de celui que donne une illite vraie, sinon par une base plus large.

3° En présence d'ions Na, on obtient un pic très élargi, au sommet obtus correspondant à des écarts réticulaires compris entre 10 et 12 Å.

4° En présence d'ions NH_4 on obtient un pic au sommet obtus correspondant à un écart réticulaire voisin de 12,8 Å.

5° En présence d'ions Ca, l' « illite gonflante » présente un écart réticulaire qui est resté compris entre 14,16 et 14,57 Å, diminuant en présence de petites quantités d'ions alcalins. Après traitement par le glycérol ces valeurs atteignent de 17,80 à 18,3 Å.

6° La présence d'ions alcalins diminue très sensiblement la hauteur du pic obtenu à la suite du traitement par les ions Ca et atténue l'action du glycérol. Avec les ions Na tout au moins, cet effet est considérablement aggravé en présence d'ions volumineux, comme nous avons pu le constater avec des quantités très faibles d'hexamétaphosphate de soude (souvent utilisé comme défloculant). Si la concentration vient à augmenter, la réflexion 14-15 Å peut être presque complètement masquée. Les mêmes actions peuvent s'observer avec certaines montmorillonites, mais elles sont moins accusées. Il convient donc d'éviter l'emploi des hexamétaphosphates

ou pyrophosphates de soude dans la préparation des agrégats orientés ou d'employer des techniques qui permettent l'élimination de ces sels.

7° Avec des préparations *bien orientées*, le traitement par les ions Ca fait apparaître une raie à 2,81 Å environ, parfois de grande intensité et qu'il ne faut pas confondre avec la raie (005) des chlorites. Cet artefact se manifeste avec toutes les phyllites, mais il est particulièrement marqué avec beaucoup d'illites et certaines montmorillonites.

8° Avec les préparations glycérinées, les réflexions d'ordre 2 et 3 sont faibles, mais compte tenu des impuretés présentes, peut-être pas beaucoup plus que pour certaines montmorillonites.

9° Par chauffage à 530° pendant 1 h, il y a blocage du grand écart réticulaire aux environs de 10 Å, à une valeur un peu supérieure à celle qui a été obtenue avec divers échantillons de montmorillonites.

10° La capacité d'échange de base, voisine de 35 méquiv pour 100 g est basse et voisine de celle de nombreuses illites.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les écarts réticulaires obtenus en présence d'ions Ca et après traitement par le glycérol (ainsi d'ailleurs que ceux obtenus en présence d'ion Al ou Mg) ne permettent pas de distinguer l'Ammersoïte des montmorillonites. Par contre l'écart réticulaire voisin de 10 Å obtenu en présence d'ions K, sépare nettement le minéral de Van der Marel des montmorillonites (qui donnent 11 Å dans les mêmes conditions).

2° Les écarts réticulaires obtenus en présence des ions Ca et Mg, compris entre 14 et 15 Å, et l'écart réticulaire de 10 Å obtenu en présence d'ions K rapprochent l'Ammersoïte des vermiculites, mais l'écart de 12,8 Å obtenu en présence d'ions NH_4 (au lieu de 11 Å pour les vermiculites d'après les données classiques) sépare nettement l'Ammersoïte des vermiculites.

3° La faible capacité d'échange de base, 35 méquiv pour 100 g au lieu de 100 ou davantage pour les montmorillonites et les vermiculites sépare nettement l'Ammersoïte de ces phyllites.

4° La réduction des écarts réticulaires en présence d'ions alcalins sépare nettement l'Ammersoïte des chlorites.

5° Le fait des possibilités d'écartement des feuillets sépare nettement l'Ammersoïte des illites vraies.

Ainsi donc, d'*un point de vue strictement expérimental*, les « illites gonflantes » (ou tout au moins le minéral de Van der Marel) se séparent *sans ambiguïté* des différents types bien définis de phyllites à trois couches (illite, vermiculite, montmorillonite), malgré les affinités qu'elles présentent avec chacune de celles-ci. En fait il semble bien que de tels minéraux ont été très souvent rencontrés dans la nature par de très nombreux auteurs, et décrits sous les vocables de vermiculite gonflante, illites gonflantes, montmorillonites quand ils n'ont pas été confondus avec des chlorites.

Le fait que les minéraux voisins de l'argile de Van der Marel semblent

bien caractérisés par leurs propriétés expérimentales — quelle que puisse être l'interprétation structurale qu'on en veuille donner — nous paraît légitimer leur réunion sous un terme particulier, ne prêtant pas à confusion, ce qui aurait l'avantage d'éviter beaucoup d'ambiguïtés et de restituer une signification mieux définie aux vocables classiques : illites, montmorillonites, vermiculites, qui n'auraient plus besoin ainsi d'être parfois qualifiées de « gonflantes ». En raison des travaux antérieurement effectués par l'un d'entre nous (V. d. M.), il nous paraît légitime de conserver le nom d'Ammersoïte proposé par lui.

(*) Séance du 19 juin 1961.
(1) *Soil Science*, 78, n° 3, 1954, p. 163.
(2) *Versl. Landbouwk*, Onderzoek n° 61, 8, Gravenhage, 1955.

PÉDOLOGIE. — *Évaluation de la proportion et de la nature des réseaux expansibles dans un mélange d'argiles.* Note (*) de M. **Jean-Claude Nadeau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'examen de la cinétique de l'évaporation à 110° du glycol ($CH_2OH—CH_2OH$) à partir d'un mélange argile-glycol permet de distinguer les réseaux expansibles du type montmorillonite (rétention du glycol en couche bimoléculaire) ou du type vermiculite (rétention en couche monomoléculaire) et les réseaux non expansibles (kaolonite, chlorite, illite fermée).

La formation d'un complexe stable argile-glycol par adsorption d'une couche de molécules organiques permet, connaissant l'encombrement de la molécule de glycol, d'évaluer la surface des particules d'argile ([1]). La nature minéralogique des argiles conditionnant l'étendue de leurs surfaces adsorbantes, la connaissance de celles-ci peut inversement donner des indications sur la nature des minéraux. La principale difficulté est la

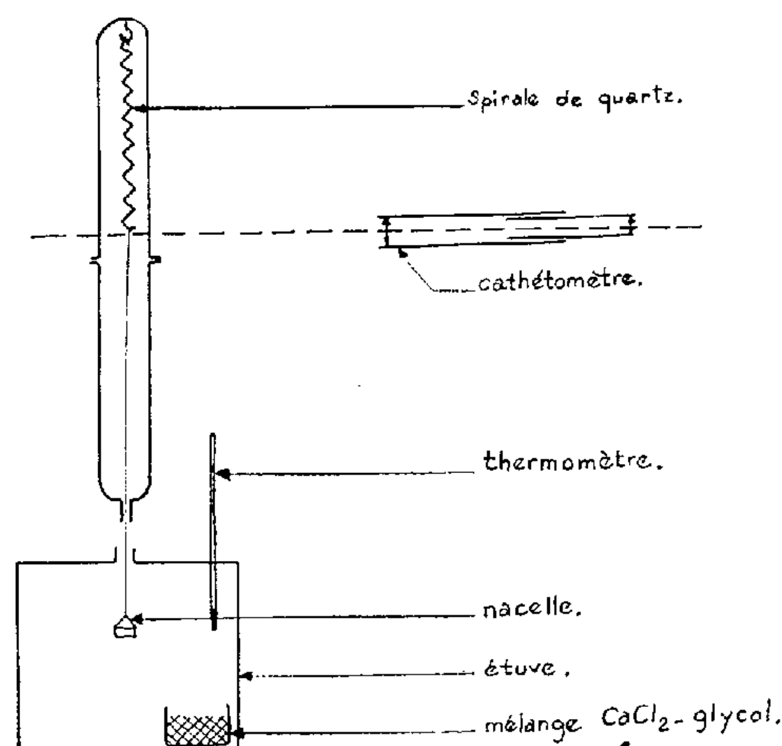


Fig. 1.

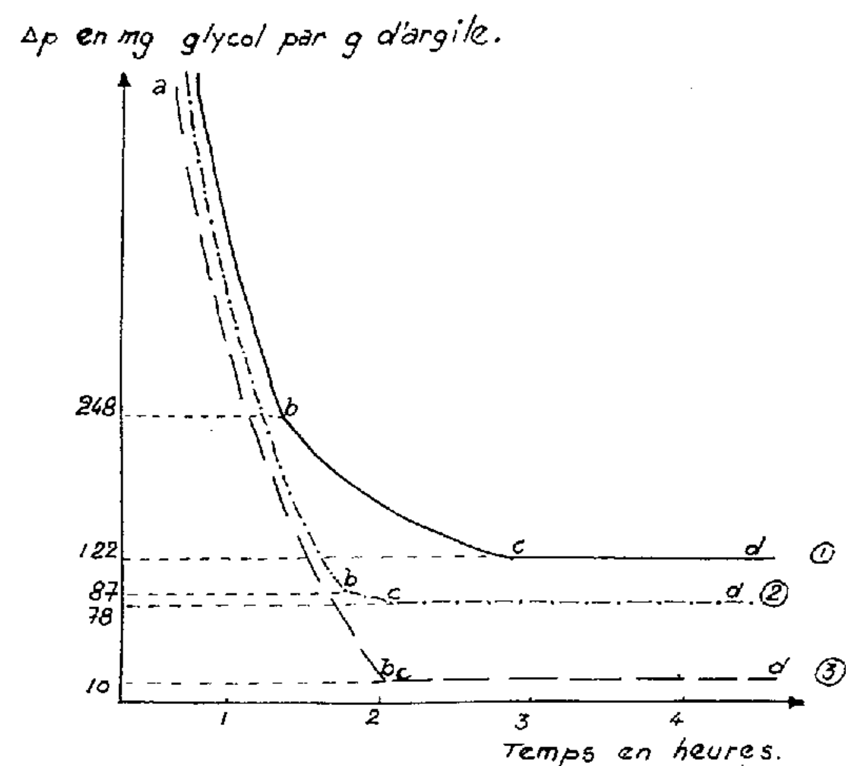


Fig. 2.

formation, selon la nature des réseaux expansibles, de couches mono ou bimoléculaires de glycol. Des mesures d'adsorption à différentes températures permettent d'éliminer cette difficulté. Ainsi Jackson ([2]) effectue des mesures successives à 25 et à 110°. A cette dernière température, les feuillets de la montmorillonite se rapprochent, ne permettant la fixation que d'une seule couche monomoléculaire de glycérol. Dans un mélange d'argiles, il parvient à distinguer, dans le réseau expansible, la montmorillonite de la vermiculite. La méthode proposée permet d'aboutir au même résultat en considérant la cinétique de l'évaporation du glycol.

Technique expérimentale. — Un échantillon de 300 mg d'argile (fraction inférieure à 2 μ obtenue par les techniques habituelles) est placé dans

une nacelle en aluminium (poids environ : 300 mg; diamètre : 30 mm; hauteur : 10 mm). On laisse à l'étuve à 110° une nuit et l'on pèse au 1/10ᵉ de milligramme. On humecte avec environ 1 ml de glycol redistillé. Après un contact de quelques heures, on suit l'évaporation du glycol grâce au dispositif représenté sur la figure 1.

La spirale de quartz est étalonnée : son allongement est de 0,23 mm/mg. Il est donc possible de tracer la courbe de la variation de poids Δp en fonction du temps : $\Delta p = f(t)$, en suivant la variation de longueur Δl de la spirale avec un cathétomètre.

Résultats. — Nous obtenons trois types fondamentaux de courbes (*fig.* 2).

La courbe 1 de la montmorillonite de Camp-Bertaux présente trois parties :

— *ab* : évaporation de glycol libre;

— *bc* : évaporation plus lente du glycol. Or les ordonnées des points *b* et *c* (dans les unités choisies $Y_b = 248$ mg de glycol par gramme d'argile et $Y_c = 122$) correspondent respectivement aux valeurs trouvées par les différents chercheurs (1), (2), (3) pour les complexes montmorillonite-glycol à deux ou à une seule couche moléculaire interfeuillet. On peut donc considérer la portion de courbe *bc* comme représentative de l'évaporation à 110° d'une couche monomoléculaire interfeuillets de la montmorillonite;

— *cd* : ce palier indique que le complexe argile-glycol obtenu en *c* est en équilibre à 110° avec la tension de vapeur réalisée à l'intérieur de l'étuve par un mélange $CaCl_2$-glycol (100 g de chlorure de calcium anhydre et 20 ml de glycol). L'ordonnée de ce palier conduit à la même surface que celle obtenue par Jackson à 110° en étudiant les complexes argiles-glycérol.

La courbe 2 est celle d'une vermiculite du Transvaal (à 15 % d'impuretés environ). Les ordonnées des points *b* et *c* sont presque confondues ($Y_b = 87$ et $Y_c = 78$). Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par Chaussidon (3) sur le même matériel. La courbe théorique d'une vermiculite pure ne devrait pas présenter de portion *bc* (ordonnées de *b* et *c* confondues). En effet le seul complexe stable possible est à une couche monomoléculaire interfeuillets. Le palier *cd* devrait correspondre à 120 mg/g de glycol. La divergence des résultats est due à ce que la vermiculite se trouve très rarement à l'état pur et sa composition chimique est toujours assez mal définie. Dans le cas présent, la vermiculite serait associée à une argile à 7 Å ou à son dimère à 14 Å (type chlorite), ne présentant pas de surface interne (3).

La courbe 3 de la kaolinite ne présente pas de portion *bc*. L'ordonnée du palier *cd* ($Y_c = 10,2$) correspond à la rétention de glycol par les faces externes, puisque dans ce cas il n'y a plus de surface interne accessible au glycol.

Conclusions. — La forme de la courbe d'évaporation $\Delta p = f(t)$ permet

d'évaluer dans un mélange d'argiles le pourcentage et la nature du réseau expansible par les deux formules :

$$\% \text{ montmorillonite} = \frac{Y_b - Y_c}{110} \times 100,$$

$$\% \text{ (montmorillonite + vermiculite)} = \frac{Y_c - 13}{110} \times 100,$$

en adoptant les notations suivantes :

Y_b et Y_c : ordonnées des points *b* et *c* en milligrammes de glycol par gramme d'argile;

— valeur moyenne, exprimée dans les mêmes unités, d'une couche monomoléculaire de glycol interfeuillets retenue par la montmorillonite ou la vermiculite : 110 mg/g;

— valeur moyenne de glycol retenu par la surface externe des différentes argiles : 13 mg/g. Cette valeur peut varier suivant la taille des particules.

L'étude des illites ouvertes ou en voie d'ouverture et la contribution de l'analyse chimique totale à l'étude des argiles à réseau non expansible feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. S. DYAL et S. B. HENDRICKS, *Soil Science*, 69, 1950, p. 421-432.

(2) O. P. MEHRA et M. L. JACKSON, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 5, 1959, p. 351-354.

(3) J. CHAUSSIDON, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1961.

(*I. N. R. A., Station agronomique de Châteauroux, Indre.*)

SISMOLOGIE. — *Étude analogique de la déformation d'un signal sismique.* Note (*) de MM. **Pierre Bois**, **Jean Chauveau** et **Charles Hémon**, présentée par M. Jean Coulomb.

On montre, sur un exemple simple, comment un modèle analogique convenable permet d'obtenir les réflexions et les transmissions d'une couche où la vitesse n'est pas uniforme.

Plusieurs auteurs ont étudié la propagation d'un signal sismique dans les couches superficielles du sol [1] et dans les niveaux de transition [2].

Nous montrons comment un modèle analogique convenable permet d'obtenir directement les signaux réfléchis et transmis (*pl.* I); l'approximation du calcul ainsi effectué est mise indirectement en évidence (*pl.* II).

Les résultats présentés sont relatifs au schéma suivant :

Deux milieux semi-infinis, caractérisés chacun par une vitesse de propagation d'ondes longitudinales et une densité, sont séparés par une couche de densité et de vitesse intermédiaires, fonctions de la profondeur seule. Un signal de forme connue se propage par fronts d'ondes parallèles aux surfaces limites de la couche. Les résultats recherchés sont les enregistrements des signaux réfléchis et transmis par la couche dans les milieux sus et sous-jacents.

Les conclusions de l'étude peuvent se résumer ainsi :

Les signaux réfléchis par une couche où la vitesse varie linéairement en fonction de la profondeur peuvent être considérablement déformés alors que les signaux transmis ne présentent qu'une faible contraction et une légère oscillation terminale.

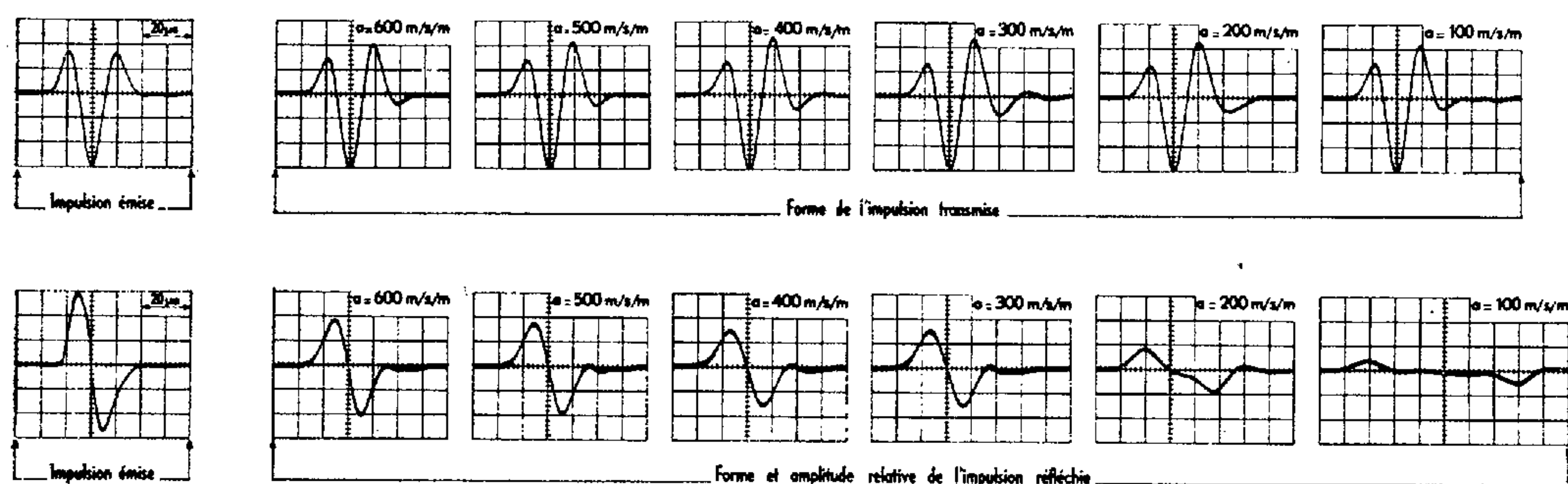


Fig. 1.

Ces résultats sont généralisés et précisés par le filtrage équivalant à la propagation : la couche se comporte comme un filtre passe-bas en réflexion et comme un filtre passe-haut en transmission. Elle constitue un adaptateur d'impédance entre les deux milieux si le gradient de vitesse est suffi-

samment faible : le signal réfléchi est évanescent et le signal se transmet sans déformation. Elle n'apporte qu'une modification négligeable aux signaux qui seraient réfléchis et transmis par l'interface des deux milieux semi-infinis directement mis en contact, si le gradient de vitesse est très élevé.

Les hypothèses physiques admises (loi de Hooke, incidence normale) conduisent pour la propagation dans la couche à l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial z}\left[(\lambda+2\mu)\frac{\partial u}{\partial z}\right]=\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

u désigne le déplacement à l'instant t et à la profondeur z, λ et μ sont les paramètres de Lamé, ρ est la densité; ce sont des fonctions de z.

Le modèle analogique est une tige de métal dont la section droite, d'abscisse z', est un cercle d'aire S (³).

FILTRAGE EQUIVALENT A LA PROPAGATION

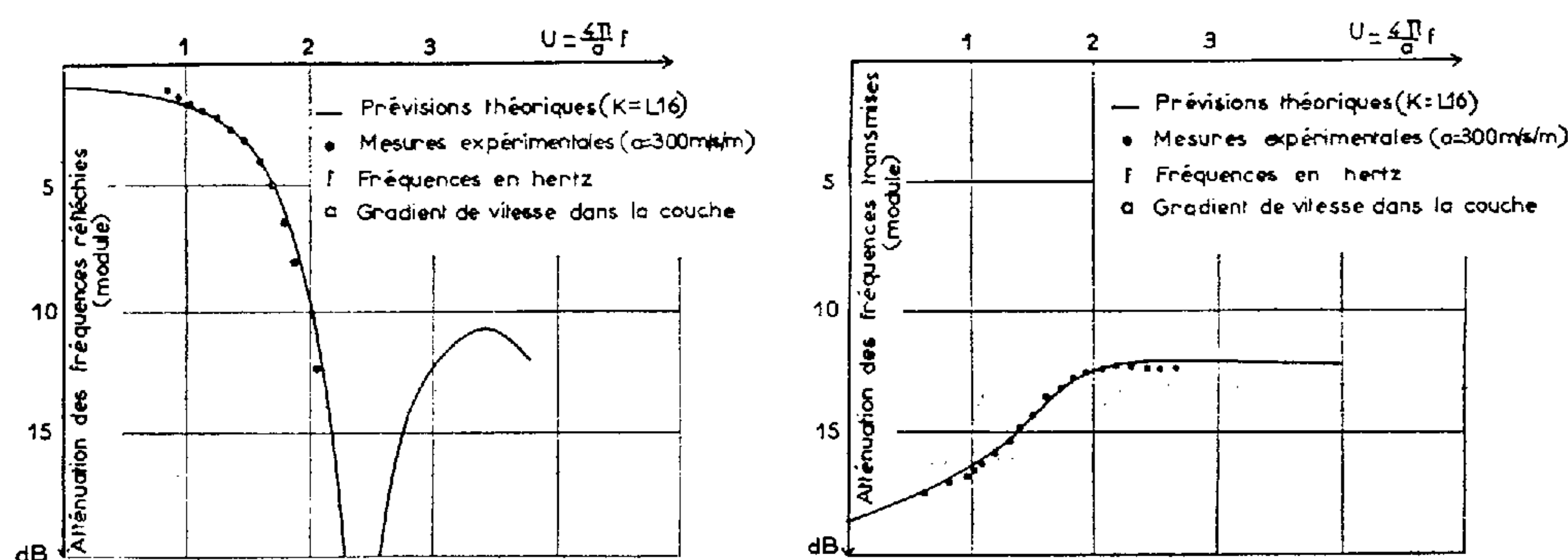


Fig. 2.

La propagation d'ondes planes y est régie par l'équation

$$(2) \qquad \frac{\partial}{\partial z'}\left[\mathrm{ES}\frac{\partial u}{\partial z'}\right]=\rho_0\,\mathrm{S}\frac{\partial^2 u}{\partial t'^2},$$

u désigne le déplacement à l'instant t' et aux points d'abscisse z' (évaluée suivant l'axe des tiges).

E et ρ_0 sont le module d'Young et la densité, constantes.

L'introduction de nouveaux paramètres ξ et ξ', qui se substituent à z et z' et repèrent les profondeurs en temps de parcours, permet de faire apparaître l'analogie entre (1) et (2) :

$$(1) \qquad \frac{1}{\rho \mathrm{V}}\frac{\partial}{\partial \xi}\left[\rho\mathrm{V}\frac{\partial u}{\partial \xi}\right]=\frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

$$(2) \qquad \frac{1}{\mathrm{S}}\frac{\partial}{\partial \xi'}\left[\mathrm{S}\frac{\partial u}{\partial \xi'}\right]=\frac{\partial^2 u}{\partial t'^2};$$

avec

$$\xi=\int_0^z\frac{dz}{\mathrm{V}} \qquad \left(\mathrm{V}=\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}\right)$$

et

$$\xi' = \frac{z'}{V_0} \qquad \left(V_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}}\right).$$

Cette analogie se concrétise par la correspondance entre l'impédance acoustique ρV du terrain et l'aire S du modèle aux profondeurs ξ et ξ' homologues dans la similitude de rapport $\xi/\xi' = t/t'$, qui conserve la résolution des signaux mis en jeu sur le terrain et sur le modèle.

Nous avons limité ce rapport à 1/1 000 pour concilier les difficultés d'usinage des modèles et la nécessité de propager un groupe de fréquences non dispersif, condition de validité de l'équation (2).

Les cas étudiés supposent ρ constant et V fonction linéaire de z. Les vitesses au toit et à la base de la couche sont respectivement V_0 et V_1.

Les paramètres d'étude adoptés sont : $a = dV/dz$ et $k = L\,(V_1/V_0)$ (les résultats présentés supposent $V_1/V_0 = S_1/S_0 = 16$).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) H. MENZEL et O. ROSENBACH, *Geophysical Prospecting*, 6, 1958, p. 408-432.

(2) R. SATO, *Zisin*, 10, 1957, p. 141-153; R. BORTFELD, *Geophysical Prospecting*, 8, 1960, p. 178-217; P. BOIS, J. CHAUVEAU et CH. HÉMON, *Geophysical Prospecting* (exposé le 1er juin 1961 au 20e Congrès E. A. E. G.) (sous presse).

(3) P. BOIS, J. CHAUVEAU, G. GRAU et M. LAVERGNE, *Geophysical Prospecting*, 8, 1960, p. 260-314.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Recherche des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène dans la faune des milieux marins (Manche, Atlantique et Méditerranée.* Note (*) de M. **Lucien Mallet**, transmise par M. Léon Binet.

L'auteur rapporte ses résultats sur la recherche des hydrocarbures contenus dans la faune et la flore de quelques échantillons marins (Manche, Atlantique, Méditerranée). Les méthodes d'analyse chimique, chromatographique et spectrographique ont été utilisées. Elles ont permis de déceler le benzo-3.4 pyrène ainsi que d'autres hydrocarbures par leurs spectres dans certains échantillons.

Dans des Notes précédentes ([1]), nous avons attiré l'attention sur la présence fréquente d'un hydrocarbure polycyclique à noyau condensé du type benzo-3.4 pyrène dans les dépôts marins des sables vaseux des régions côtières de la Manche, de l'Atlantique et de la Méditerranée. Nous avons signalé qu'il pouvait y avoir contamination des milieux vivants par les hydrocarbures.

Les analyses chimiques, chromatographiques et spectrographiques portant sur des échantillons d'animaux marins surtout de consommation nous ont amené à faire les constatations suivantes :

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (μg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures décelés.
	Région de Roscoff et Finistère.	
Crevettes (Station biologique)......	Non décelé	Courbe en cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Équilles ou Lançons (devant Roscoff).	0,15	Idem
Couteaux (*Solen marginatus*) (coquilles) (estuaire gauche de la Penzé)........................	1,25	Bandes à 3 850 Å attribuable *au chrysène.* Courbe en cloche attribuable aux hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme ceux du pétrole
Couteaux (*Solen marginatus*) (corps).	Traces indosables	Néant
Huîtres (*Ostrea edulis*) (corps) (estuaire gauche de la Penzé).......	1,5	Néant
Coques (*Cordium edulis*) (coquilles) (Saint-Efflam)..................	2,5	Courbe en cloche attribuable aux hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme ceux du pétrole

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (µg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures decelés.
Coques (*Cordium edulis*) (corps) (Saint-Efflam)	Non decelé après hydrolyse	Néant
Moules (*Mytilus edulis*) (corps) Saint-Efflam)	Non decelé après hydrolyse	Courbe en cloche pouvant être attribuée à la présence d'hydrocarbures contenus dans les pétroles
Moules (*Mytilus edulis*) (coquilles) (Saint-Efflam)	0,3	Néant
Oursins (coquilles et corps) (Saint-Efflam)	Non decelé	Courbes en cloches interprétables par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Oursins (coquilles) (Morgat)	Traces indosables	Néant
Oursins (organes) (Morgat)	Non decelé après hydrolyse	Bandes assez étroites pouvant être attribuées à la présence d'hydrocarbures polycondensés
Pétoncles (*Clamys*) (organes) (Brest, banc de Saint-Marc)	9	Courbe en cloche pouvant être attribuée à des hydrocarbures contenus dans les pétroles
Algues brunes (Brest, banc de Saint-Marc)	Non decelé	Idem
	Parc de Marennes.	
Huîtres (coquilles)	3,5	Hydrocarbures anthracéniques
Huîtres (corps)	0,4	–
	Bassin d'Arcachon.	
Crabes	Non decelé	Courbe en cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Huîtres plates (*Ostrea edulis*) (corps)	Traces indosables	Présence de goudrons basse et moyenne température
Huîtres portugaises (*Gryphœa angulata*) (corps)	Non decelé avant et après hydrolyse	Courbes interprétables par la présence d'hydrocarbures contenus dans des goudrons obtenus à des températures légèment supérieures à 400°C
Moules (*Mytilus edulis*) (corps)	0,5	Spectre en forme de cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons de basse température comme ceux du pétrole
Moules (*Mytilus edulis*) (coquilles)	Traces	Idem
Palourdes (*Tapes decussatus*) (corps)	Non decelé	Idem

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (µg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures decelés.
	Rade de Villefranche.	
Herbier à Posidonies............ .	4, après hydrolyse	Hydrocarbures polycondensés
Oursins (coquilles)...............	Non decelé	Courbe en cloche pouvant être attribuée à la présence d'hydrocarbures contenus dans le pétrole
Oursins (appareil génital)..........	Non decelé	Idem

La présence du benzo-3.4 pyrène dans les échantillons biologiques ne semble pas toujours coïncider avec celles des sables vaseux. C'est ainsi que dans la région de Roscoff, l'estuaire gauche de la Penzé et à Saint-Efflam, les poissons et mollusques analysés contiennent des quantités notables d'hydrocarbure, tandis que les alluvions en sont en apparence dépourvues. Ceci permet de supposer que certains animaux marins ont un pouvoir de concentration et de fixation des hydrocarbures qui sont contenus à l'état de traces dans les eaux. En rade de Brest, le parallélisme est par contre évident.

D'une façon générale, même en l'absence de benzo-3.4 pyrène, les analyses chimiques de la faune décèlent presque toujours la présence d'hydrocarbures comparables à ceux obtenus à basse température et analogues aux goudrons de pétrole.

En conclusion, les recherches que nous avons entreprises au point de vue de la présence *d'hydrocarbures incomplètement brûlés* dans les sables vaseux et la faune alluviale de *quelques points* des côtes de la Manche et de la Méditerranée démontrent la fréquence de la pollution soit par des produits comparables à ceux des goudrons, soit par le benzo-3.4 pyrène.

Il ressort également de ces premières analyses sporadiques que les causes principales dés contaminations sont :

1° la présence des goudrons de houille de diverses origines, provenant des déchets d'industries, mais aussi le plus souvent de l'utilisation de ces substances pour l'imprégnation des collecteurs dans les parcs, des matériaux constituant les supports pour l'élevage des mollusques tels que cordes, pieux, caissons etc.

2° Les décharges de mazout et carburants dérivés du pétrole.

Il y a lieu de développer ces investigations car les zones que nous avons étudiées ne sont pas les plus suspectes.

Les régions côtières du Nord, de la Somme, de la Seine, de la Loire, des Charentes, celle des étangs de Tau et des Bouches du Rhône ainsi que la région de Toulon doivent être également prospectées.

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 565 et 640.

(Laboratoire de l'Institut de Médecine légale et Laboratoire municipal de la Préfecture de Police.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Nouveaux résultats d'ensemencements de brouillards surfondus à l'aide de pulvérisations de propane liquide.* Note (*) de MM. **Pierre-Donatien Cot** et **Roger Serpolay**, transmise par M. Charles Maurain.

Un nouveau dispositif récemment expérimenté sur l'aéroport de Paris-Orly a permis de précipiter localement des couches de brouillard surfondu et d'y produire d'importantes trouées. Ces effets ont contribué à améliorer notablement la visibilité sous le vent du dispositif.

A. Des pulvérisations de propane liquide ont déjà été employées pour précipiter les brouillards surfondus ([1]) et chercher à y améliorer la visibilité ([2]), ([3]). Ces opérations étaient réalisées en ouvrant manuellement la vanne de bouteilles commerciales de propane préalablement renversées sur des supports surélevés.

En raison : 1° de l'intérêt immédiat présenté par ce genre d'opération; 2° des nombreuses commodités d'organisation, d'installation et de contrôle offertes par l'infrastructure et les conditions d'exploitation d'un aéoroport de classe internationale, l'aéroport d'Orly a été choisi pour expérimenter à grande échelle un nouveau dispositif basé sur ce procédé.

B. Le dispositif comprend 38 injecteurs de propane liquide à implantation fixe et disposés à 2 m au-dessus du sol suivant une ligne enveloppant l'ensemble des installations de l'aéroport, sauf sur un secteur compris entre les directions Sud-Ouest et Nord-Ouest, la fréquence des brouillards en provenance des directions de ce secteur ayant apparu négligeable pour la région d'Orly. La distance entre deux injecteurs successifs se trouve comprise en moyenne entre 150 et 250 m.

Les perfectionnements apportés au mode opératoire précédemment mis en œuvre portent essentiellement sur :

— l'utilisation d'un type d'injecteur à fente réglable, spécialement étudié pour cet emploi;

— l'implantation de réservoirs d'alimentation assurant aux injecteurs une durée de fonctionnement supérieure à 24 h consécutives;

— la télécommande de l'ouverture, de la fermeture ainsi que du réglage de la fente des injecteurs. De plus, la télécommande est fractionnée de telle sorte que le dispositif peut fonctionner partiellement ou en totalité, selon les conditions naturelles d'entraînement au sein de la couche de brouillard.

Les mesures effectuées au cours des expériences ont pour objet de délimiter la zone de diffusion et de précipitation des cristaux et d'évaluer les modifications de la densité optique et de la visibilité en de nombreux sites choisis aussi bien à l'intérieur qu'en dehors de la zone de diffusion.

C. Les récents résultats obtenus viennent confirmer, compléter ou préciser ceux déjà énoncés ailleurs [3], [4].

— Sous le vent du dispositif (vitesse $\geqq$ 1 m/s), il est possible de transformer et précipiter un brouillard surfondu sous la forme de cristaux de glace, les modifications qui en résultent allant dans le sens d'une nette et appréciable amélioration de la visibilité. Les plus importantes améliorations de la visibilité, qui atteignent de 2 à 5 fois la valeur de la visibilité initiale, sont enregistrées *sous le vent de la zone de précipitation des cristaux de glace.*

— Dans la zone de précipitation des cristaux de glace et sous le vent de celle-ci, de véritables trouées, à travers lesquelles les pilotes d'aéronefs volant au-dessus de la couche de brouillard peuvent voir le sol, sont *produites et stabilisées dans l'espace et le temps.*

Ce phénomène observable, dans des couches de brouillard dont l'épaisseur peut atteindre 300 m, résulte du déficit local en eau occasionné par la précipitation du brouillard sur le sol. Il montre qu'à l'aide d'ensemencements réalisés à partir du sol, sur le terrain même ou à proximité du terrain à dégager, le résultat produit est qualitativement le même que celui observé à la suite d'ensemencements effectués par aéronef au-dessus d'une couche de brouillard et de stratus à l'aide de la neige carbonique [5], [6], [7]. Mais il paraît posséder l'avantage sur ce dernier de pouvoir être stabilisé grâce à la continuité des injections de germes de glace réalisées le long du dispositif fixe.

— La croissance des cristaux de glace s'effectuant à la faveur de la diffusion au sein du brouillard, il semble qu'il soit possible d'influer sur la localisation des phénomènes optimaux recherchés en faisant varier le débit des injecteurs. C'est ainsi qu'en janvier 1961, des observations au moins comparables à celles de 1959 et localisées sensiblement plus près du dispositif d'ensemencement ont été faites avec des débits linéaires de propane 2 à 5 fois moindres pour une densité linéaire d'injecteurs en fonctionnement à peu près équivalente. En 1959, le débit linéaire utilisé était compris entre 160 et 550 $\mathrm{l.h^{-1}.km^{-1}}$; en 1961, il a été ramené autour de 90 $\mathrm{l.h^{-1}.km^{-1}}$. Examiné sous le rapport de la modification de la densité optique du brouillard, ce résultat n'est pas surprenant si nous considérons à la fois :

1° que la densité optique est, en première approximation, proportionnelle au nombre de particules par unité de volume;

2° que le nombre de cristaux de glace injectés artificiellement dans le brouillard est conservatif jusqu'au stade de la précipitation;

3° que le débit de germes de glace fourni par l'injecteur croît avec le débit de propane.

Il est cependant possible, comme cela a déjà été signalé [8], que la turbulence au sein de la couche de brouillard vienne affecter ce résultat d'une manière non prévisible [9].

D. A titre indicatif, d'une couche de brouillard de 150 m d'épaisseur, le 1er janvier 1961 (températures au sol : min. — 1,2°C; max. 0°C) et de 300 m d'épaisseur, le 18 janvier 1961 (températures au sol : min. — 3,4°C; max. — 1,5°C) respectivement 0,3 et 1,0 cm de hauteur moyenne de neige ont été précipités en 3 h 30 mn et 5 h 15 mn de fonctionnement du dispositif. Le 18 janvier 1961, la précipitation s'est présentée, en plusieurs endroits, sous la forme de flocons de neige d'environ 1 cm de dimension, eux-mêmes constitués par un assemblage d'aiguilles de glace de 1 à 2 mm de longueur; elle a recouvert une superficie d'environ 17 km^2.

Le calcul qui met en balance l'équivalent en eau de la couche de neige, d'une part, et la quantité d'eau précipitable qui a passé pendant cet essai au-dessus de l'aire de précipitation sous la forme d'air nuageux, d'autre part, rend compte d'une teneur en eau surfondue dans le brouillard initial parfaitement compatible avec la réalité, soit, par excès : 0,2 g/m^3.

Conclusion. — Un dispositif terrestre fixe constitué d'un ensemble d'injecteurs de propane liquide convenablement disposés par rapport à des pistes d'aérodrome paraît dès maintenant exploitable pour améliorer les conditions de visibilité à travers des couches de brouillard surfondu.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(¹) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1811.
(²) *Bull. Obs. Puy de Dôme*, 1956, p. 4-6.
(³) *Bull. Obs. Puy de Dôme*, 1959, p. 43-63.
(⁴) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3277.
(⁵) *Final Report Project Cirrus*, n° RL-785, General Electric Research Laboratory, mars 1953, p. 107 et suiv.
(⁶) *Meteorological Monographs* (publication A. M. S.), 2, n° 11, juillet 1957, p. 86-111.
(⁷) *Air Force Survey in Geophysics*, n° 118, publication G. R. D., décembre 1959, p. 1-44.
(⁸) *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, 1957, p. 115-120.
(⁹) On peut tenter de caractériser cette turbulence par l'étude des profils verticaux des vitesses de vent et des températures dans la couche nuageuse.

PALÉOBOTANIQUE. — *L'évolution paléobotanique de la Limagne d'Auvergne au cours du Postglaciaire.* Note (*) de M. **Louis Gachon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au centre de l'ancien lac de Sarliève asséché définitivement depuis le début du XVIIe siècle, se trouvent des sédiments pollinifères qui permettent de tracer l'évolution paléobotanique de la Limagne depuis la fin du Tardiglaciaire jusqu'à la période historique.

La dépression de Sarliève, à 5 km au Sud-Est de Clermont-Ferrand, est la seule localité de Limagne où une nappe d'eau libre relativement étendue a existé pendant la majeure partie du Quaternaire récent; elle représente un point privilégié pour la conservation des pollens.

La sédimentation n'est pas partout de même nature puisque des deltas de sables existent au débouché de vallons devenus inactifs. Les échantillons soumis à l'analyse pollinique proviennent du Centre-Sud de la dépression où l'on rencontre exclusivement des sédiments fins, représentés de la base au sommet par :

1,20 m de limon argileux verdâtre provenant du remaniement des marno-calcaires stampiens;

3,10 m de vase, non structurée, fétide, surtout dans sa moitié inférieure;

1,40 m de colluvions terreuses fortement calcaires, faiblement structurées;

0,60 m de sol argilocalcaire dit « terre noire de Limagne ».

Les échantillons ont été prélevés à la tarière pédologique dans les sédiments argileux, soit jusqu'à 1,80 m; ensuite à la sonde de Hiller jusqu'à 5,15 m, base des sédiments vaseux. Les limons inférieurs renferment beaucoup de pollens tertiaires qui proviennent des marnes stampiennes constituant le substratum et qui rendent impossible l'étude de la flore tardiglaciaire.

L'examen du diagramme pollinique permet de distinguer les phases paléosilvatiques suivantes :

1° A la base, la phase du Pin dans son stade terminal décroissant où l'on observe déjà la présence appréciable du Chêne (25 %), de l'Orme (6 %), du Noisetier (32 %) et des pollens herbacés (51 %) représentés surtout par des Chénopodiacées, le taux du Bouleau est inférieur à 5 % [1]. Le paysage était alors celui d'une steppe entrecoupée de bosquets épars.

2° La phase du Noisetier-Chênaie mixte marquée par la chute du Pin et des herbacées; le Noisetier atteint un maximum de 162 % à 4,35 m.

3° La Chênaie mixte dont les constituants présentent leur maximum respectif dans un intervalle restreint de la sédimentation, successivement l'Orme (28 %), le Tilleul (13 %), le Frêne (7 %) et le Chêne (75 %); le taux du Coudrier s'abaisse très lentement de 60 à 45 %. Au cours de

cette période, apparaissent le Hêtre et l'Aune lors du maximum de l'Orme, plus timidement le Sapin, enfin les Céréales.

4° La Fagabietaie, Hêtre et Sapin, dont l'extension est lente au détriment de la Chênaie mixte et qui devient prépondérante avec la sédimentation terreuse.

5° La phase terminale, consécutive aux défrichements massifs, caractérisée par la brusque poussée des pollens d'espèces rudérales et prairiales et par la reprise relative des arbres héliophiles — Pin, Chêne et Noisetier — au détriment du Hêtre et du Sapin.

Ainsi, dans ses grands traits, on retrouve en Limagne au cours du Postglaciaire, l'évolution paléobotanique établie par G. Lemée dans les massifs auvergnats (2). Il faut souligner, cependant, deux caractères particuliers :

— Parmi les pollens herbacés de la fin du Tardiglaciaire, la prédominance des Chénopodiacées est surprenante, liée peut-être à la nature argileuse du territoire limagnais particulièrement sensible à la solifluxion. On peut rapprocher cette observation des constatations faites par Lang et Trautmann dans les monts Dore et les monts d'Aubrac (3).

— Au cours de la phase du Hêtre et du Sapin, le Chêne s'est maintenu à un taux pollinique élevé, compris entre 20 et 40 %, autorisant à penser que la Limagne se trouvait sensiblement à la limite altitudinale de la Chênaie et de la Fagabietaie. La stabilité relative de la pluie pollinique paraît liée au relief de buttes qui caractérise l'environnement de Sarliève et qui engendre des situations écologiques nettement diversifiées; ainsi, dans un périmètre réduit, la Chênaie et la Fagabietaie auraient trouvé des conditions microclimatiques répondant à leurs exigences respectives et auraient alors formé des peuplements distincts.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) Pourcentages rapportés à la somme des pollens forestiers, Noisetier et Saule exclus.
(2) G. Lemée, *Publ. Fac. Lettres Univ. Clermont*, 7, 1953, p. 189.
(3) G. Lang et W. Trautmann, *Flora*, 150, 1961, p. 11.

(*I. N. R. A., Station d'Agronomie du Massif Central, Clermont-Ferrand.*)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de quelques nouveaux 8-dérivés de la caféine sur la cellule végétale* [1]. Note [*] de M. **Gr. Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Marguerite Constantinesco** et M. **V. Stoenesco**, présentée par M. René Souèges.

En substituant à l'atome d'hydrogène du C-(8) dans la molécule de la caféine, divers groupements chimiques, on peut faire varier l'activité stathmodiérétique de l'alcaloïde. Les modifications cytologiques produites dans les méristèmes radiculaires du Blé dépendent de la structure des groupements substitués.

On sait que les solutions aqueuses des alcaloïdes puriques inhibent le cloisonnement des cellules végétales après division nucléaire. Cette action est exprimée par l'apparition de nombreuses cellules binucléées (*stathmodiérèse*) [2], [3].

Dans une étude antérieure [4] concernant la corrélation entre la structure chimique et l'activité stathmodiérétique de ces alcaloïdes nous avons montré que la structure purique, le nombre et la position des grou-

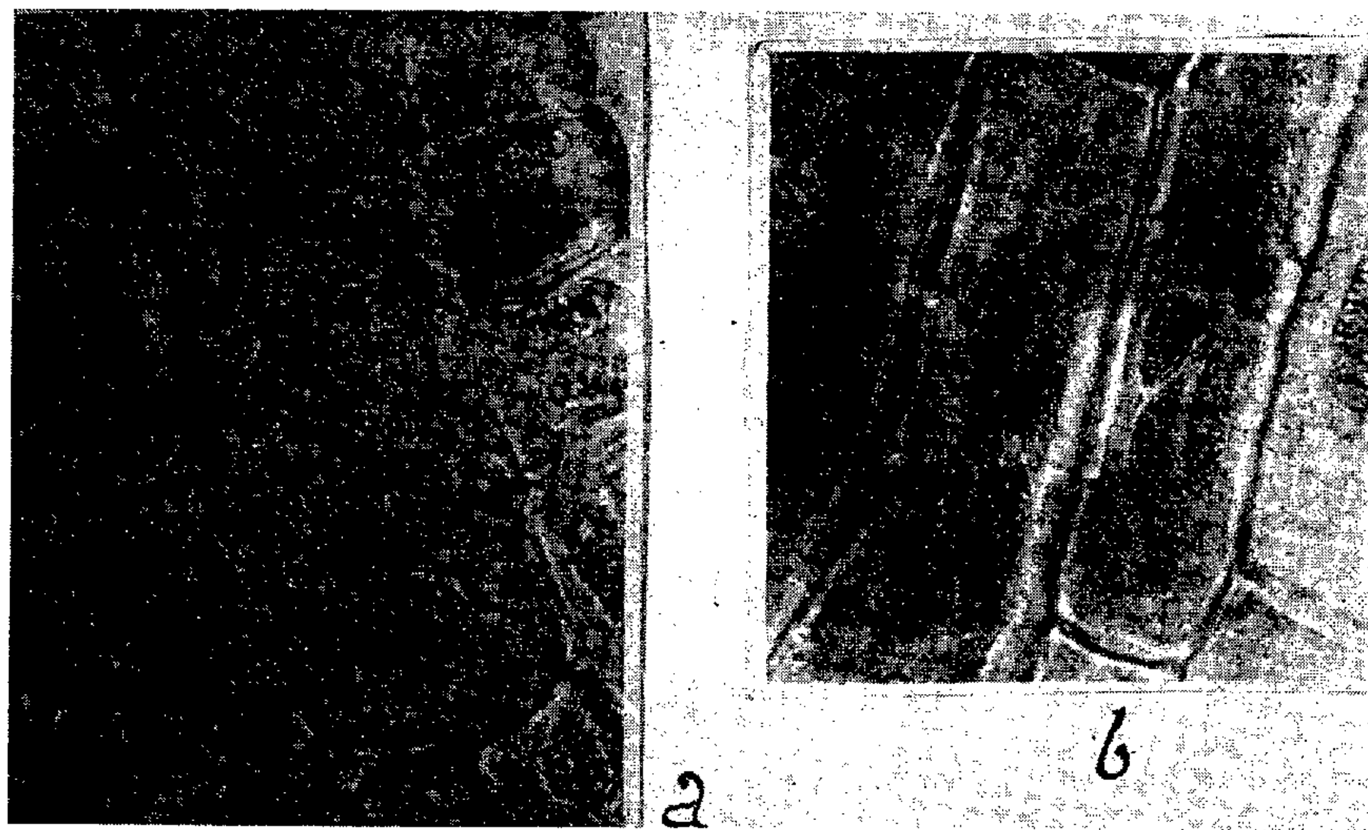


Fig. 1. — Groupe de cellules polynucléées de la racine de Blé provoquées par le dérivé XIII : (*a*) région méristématique; (*b*) région sousméristématique (Carmin acétique) (G × 900).

pements —CH_3 semblent être indispensables pour cette activité. De même, nous avons émis l'hypothèse que, par la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(8), on peut changer sensiblement l'activité stathmodiérétique des alcaloïdes puriques.

Dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons étudié l'influence de quelques nouveaux 8-dérivés de la caféine [5] sur les racines des plantules de Blé. Les données de ces recherches font l'objet de la présente Note.

La technique utilisée, au cours de cette étude, a consisté dans l'examen microscopique des modifications produites par les solutions aqueuses de ces dérivés après 24 à 72 h de contact sur les méristèmes radiculaires de Blé.

Les concentrations des produits expérimentés par nous correspondent aux doses minimes actives et les préparations microscopiques ont été obtenues par la méthode au carmin acétique.

L'ensemble des résultats obtenus figure sur le tableau ci-joint.

	Formule chimique du dérivé.	Concentration (M).	Modifications.
(I)	R—H-(8) (caféine)	0,06	Nombre élevé de cellules binucléées; rares cellules tétranucléées et noyaux polyploïdes par syndiploïdie; rares cinèses normales
(II)	$R-O-(CH_2)_2-O-CH_3$	0,05	Nombreuses cellules binucléées; rares cellules tétranucléées, rares noyaux polyploïdes et rares cinèses normales
(III)	$R-O-(CH_2)_2-O-C_2H_5$	0,08	
(IV)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-OH$	0,5 -0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* aux concentrations fortes peu de cinèses (toxiques), aux concentrations faibles uniquement des cinèses normales
(V)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	0,5 -0,05	
(VI)	$R-N(H)-CH_2-CH(OH)-CH_3$	0,5 -0,05	
(VII)	$R-N(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$	0,05	Les mêmes modifications que celles produites par les dérivés (II) et (III)
(VIII)	$R-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-OH$	0,08	
(IX)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-O-CH_3$	0,08	
(X)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-O-CH(CH_3)_2$	0,001	Action dominante : cellules bi-, tri- et tétranucléées, rares noyaux polyploïdes et rares cinèses normales
(XI)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-Cl$	0,01-0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* le reste comme pour (IV) et (V)
(XII)	$R-N(H)-CH(CH_3)-CH_2-C_6H_5$	0,01-0,05	

	Formule chimique du dérivé.	Concentration (M).	Modifications.
(XIII)	$R-N(CH_3)-CH_2-CH_2-Cl$	0,0015	Dans les premières 48 h d'action : cellules binucléées, tétra- hexa- et même octonucléées (*fig.* 1 *a* et *b*); après 48 h de contact on n'observe dans la région méristématique que des cinèses normales
(XIV)	$R-NH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$	0,5 -0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* le reste comme pour (IV), (V), (XI) et (XII)
(XV)	$R-NH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2 \cdot HCl$	0,5 -0,05	
(XVI)	$R-NH-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$	0,5 -0,05	
(XVII)	$R-N\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle N-CH_3$	0,03	Les mêmes modifications que celles produites par la caféine

L'examen du tableau et de la figure 1 met en évidence les faits suivants :

— par la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(8) de la caféine on peut, en fonction de la nature chimique du groupement introduit dans la molécule de l'alcaloïde, soit supprimer (dérivés IV, V, VI, XII, XIV, XV et XVI), soit diminuer (dérivés II, VII et XVII), soit amplifier (dérivés III, VIII, IX, X et XIII) l'activité stathmodiérétique de la caféine;

— l'activité de ces substances et la nature des modifications cytologiques produites sur les méristèmes radiculaires varient d'un dérivé à l'autre, toujours en fonction de la structure chimique du groupement substitué.

Dans une prochaine publication nous présenterons d'autres aspects de l'influence de la caféine sur la division cellulaire. Nous montrerons que les modifications survenues sont dues aussi à l'atome d'hydrogène du C-(8).

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Ces dérivés ont été synthétisés et mis à notre disposition par M. le Docteur J. Klosa (Berlin).

(2) A. Gosselin, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 544.

(3) G. Mangenot et S. Carpentier, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 232.

(4) D. Gr. Constantinesco et V. Radian, *Les travaux de la Conférence nat. de Pharmacie*, Bucarest, 1938, p. 545.

(5) I. Klosa et H. Starke, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 401.

(Institut pour le Contrôle des Médicaments et de Recherches pharmaceutiques, Bucarest, Roumanie.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur la production expérimentale de fleurs prolifères chez* Anagallis arvensis. Note (*) de Mme **Jeanne Brulfert** et M. **Pierre Chouard**, transmise par M. Raoul Combes.

Une seule photopériode de 22 h de lumière incandescente intense suffit à déclencher une formation minimale de fleurs chez *Anagallis arvensis*. Les primordia floraux sont reconnaissables trois jours plus tard; ils évoluent, soit en fleurs normales, soit en fleurs prolifères, de structure plus ou moins complète, montrant le caractère quantitatif et réversible de l'induction florale.

Le phénomène de la réversibilité de l'état reproductif à l'état végétatif obtenue par modification des conditions photopériodiques, a déjà été observé chez *Anagallis arvensis* L. ssp. *phœnicea* Scop. ([1]); de même qu'ont été décrites les fleurs prolifères formées sous l'effet de ces traitements ([2]). Mais une étude plus complète des caractéristiques photopériodiques de cette plante permet maintenant de préciser les modalités de production de ce phénomène.

Le matériel expérimental, constitué par cette espèce annuelle de jours longs absolue, est obtenu par bouturage à partir d'un clone conservé en serre, en jours courts. Afin d'avoir des résultats homogènes, les boutures sont constituées par des extrémités de rameaux munies de deux paires de feuilles étalées. Ces boutures sont d'abord élevées en serre pendant huit jours courts, de 9 h d'éclairement, ce qui leur suffit pour un bon enracinement, puis exposées à l'unique période photo-inductive.

Au cours des recherches concernant les exigences photopériodiques du Mouron rouge, il a été montré que la durée minimale d'induction photopériodique à la mise à fleurs, peut être réduite à un seul jour long de 22 h, donné en lumière artificielle (par incandescence) d'une intensité d'au moins 5 000 lx à 20-25°C. Chez les plantes replacées ensuite en jours courts, cette photopériode unique déclenche une formation minimale de fleurs : deux primordia floraux situés aux aisselles de la plus jeune paire d'ébauches foliaires, parfois des deux plus jeunes paires, entourant l'apex immédiatement après l'anneau foliaire.

Contrairement aux bourgeons axillaires végétatifs qui s'élaborent plus tard et ne sont décelables qu'au moment où leurs feuilles axillantes sont devenues visibles à l'œil nu, les primordia floraux s'observent déjà, dans les préparations microscopiques, trois jours après la réception de la longue photopériode inductive; ils se présentent alors sous forme de mamelons méristématiques encore inorganisés (*fig.* 1 et 2).

A partir de ce stade, l'évolution de ces primordia floraux peut s'orienter de façon différente : ou bien les organes s'élaborent normalement en « bourrelets » successifs, prenant naissance à partir du mamelon méristé-

matique, et une fleur normale s'épanouit en trois semaines; — ou bien, après la même formation d'organes, la fleur ébauchée ne pousse pas, elle avorte et sèche; — ou bien enfin, dans une proportion de 15 à 40 % des cas, la morphogenèse engagée à partir du primordium floral, ne s'achève pas en fleurs complètes, mais l'organe continue à croître en reformant une tige, et des fleurs prolifères se développent au bout de six à huit semaines.

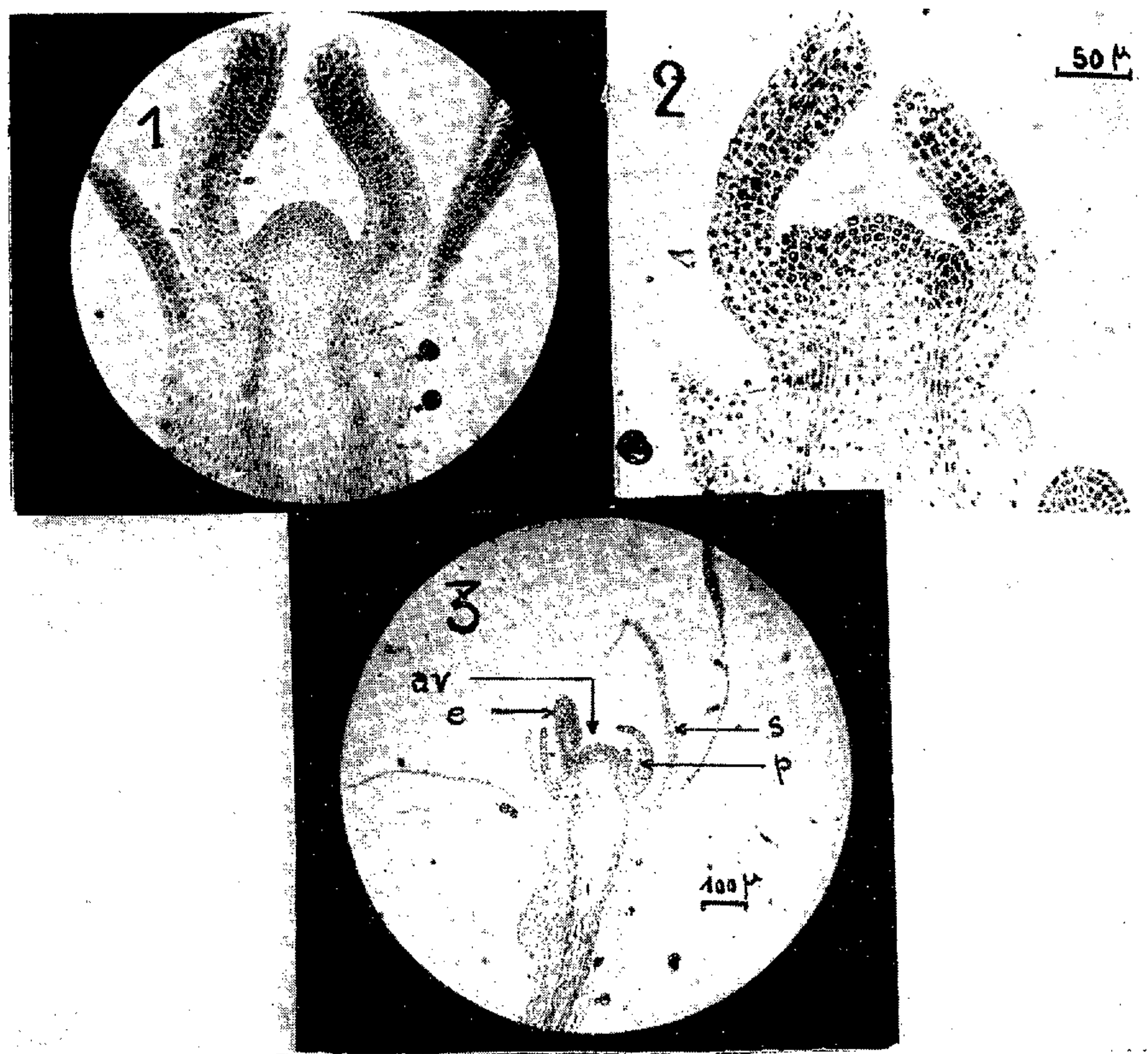


Fig. 1. — Apex végétatif d'*Anagallis arvensis* (Mouron rouge) n'ayant subi aucune induction florale : coupe longitudinale passant par les dernières ébauches foliaires. Les deux régions actives de l'anneau foliaire sont situées dans le plan axial perpendiculaire à la coupe.

Fig. 2. — Coupe de même orientation, mais sur une plante ayant reçu un jour long, puis trois jours courts. On voit l'esquisse des deux primordia floraux aux aisselles des deux premières ébauches de feuilles, révélant l'induction florale.

Fig. 3. — Coupe dans une fleur prolifère au cours de son organogenèse, obtenue par un jour long suivi de 35 jours courts. On reconnaît les sépales (s), pétales (p), étamines (e), et, à la place de l'ovaire, un apex végétatif (av) reconnaissable à sa forme surbaissée.
(Pour toutes ces coupes, épaisseur 5 μ, préparation Navachine-hématoxyline.)

En examinant les différents types de réversions obtenues, de l'état floral à l'état végétatif, on peut constater l'existence d'une gradation dans la portion florale de l'organogenèse, conduisant à de telles fleurs prolifères, de la forme la plus simple ne comportant qu'un verticille de sépales, à la forme la plus complète comportant sépales, pétales et étamines (*fig.* 3);

mais dans tous les cas, un axe feuillé remplace le ou les organes manquants, prouvant ainsi que la partie la plus axiale du méristème floral, loin d'être irréversiblement déterminée dans cette vocation florale peut s'organiser en système foliaire, même quand sa périphérie a déjà constitué des étamines.

Enfin ces observations permettent, en vue de nouvelles expériences, de supposer l'existence, dans la plante, d'un équilibre de potentialités florale $\rightleftharpoons$ végétative, la floraison n'étant pas un phénomène tributaire d'une loi du tout ou rien, mais une manifestation quantitative du déplacement de cet équilibre, une extériorisation de l'interaction de tous les facteurs physiologiques d'origine interne et externe.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) P. Chouard, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1245.

(2) P. Chouard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2351.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION DES TISSUS VÉGÉTAUX. — *Sur la perte des besoins en vitamine* B_1 *par des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Louis Nickell**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus des tumeurs provoquées chez *Rumex acetosa* par le virus *Aureogenus magnivena* ne peuvent proliférer *in vitro* que dans un milieu contenant de la vitamine B_1. Au bout de quelques années de culture *in vitro*, il n'est plus nécessaire de leur fournir cette vitamine.

Depuis 1947, nous avons réalisé de nombreux travaux avec une souche de tissus tumoraux d'origine virale obtenus par inoculation du virus *Aureogenus magnivena* à des pieds de *Rumex acetosa*

Nous avons établi ([1]) en 1952, que cette souche ne peut être entretenue qu'à condition que le milieu nutritif contienne de la vitamine B_1. La suppression de cette vitamine provoque la mort des tissus dès le second passage. Cette nécessité a été maintes fois citée, et peut être mise en parallèle avec le cas des auxines qui sont indispensables à de nombreux tissus ([2]), ([3]). Nous avons également montré que la vitamine B_1 peut être remplacée par certains antibiotiques comme la pénicilline G, la terramycine, la streptomycine, la thiolutine et la bacitracine ([4]), ([5]). Cette possibilité de remplacement n'est pas due à une impureté contenue dans les préparations d'antibiotiques. En effet, les antibiotiques ont été préparés par des voies très diverses, si bien que la contamination chimique par une vitamine n'a pu être la même dans tous les cas. D'autre part, les épreuves les plus sensibles n'ont permis de déceler aucune trace de vitamine B_1 dans l'un ou l'autre des antibiotiques considérés. Remarquons toutefois que la possibilité de remplacement de la vitamine B_1 n'est pas complète car si l'on substitue à celle-ci un des antibiotiques énumérés plus haut on ne peut obtenir la prolifération des cultures que pendant quelques passages. Ceci suggère que le besoin en vitamine B_1 ne serait pas dû simplement à l'incapacité des tissus à synthétiser celle-ci. On peut penser, soit que le tissu élabore de la vitamine B_1 en quantité suboptimale (la synthèse étant alors exaltée par la présence de l'antibiotique), soit qu'il en élabore en quantité suffisante mais que celle-ci serait inactivée par une enzyme ou que son activité serait entravée par un inhibiteur; dans ce cas, l'antibiotique inhiberait lui-même l'enzyme ou inactiverait l'inhibiteur.

Or, au moment où nous concevions ces interprétations, c'est-à-dire vers 1958, certains travaux firent penser que l'action stimulante qu'exerce la pénicilline sur les Animaux pouvait être due à une protection ou à un remplacement de la vitamine B_1. Cette question n'a pas été complètement éclaircie car des facteurs incontrôlables étaient en jeu. Nous avons pensé que les tissus des tumeurs virales de *Rumex* représenteraient un excellent matériel pour entreprendre des travaux de ce type : le fait que ces tissus

peuvent être cultivés aseptiquement élimine toute cause d'erreur due à l'intervention de micro-organismes. Il est, d'autre part, établi qu'ils exigent de la vitamine B_1. Enfin, la pénicilline exalte leur prolifération en absence de vitamine B_1.

Nous avons réalisé des milieux contenant diverses doses de pénicilline et de vitamine B_1, combinées deux à deux ainsi que les témoins correspondants. Nous avons ensemencé sur ces milieux des fragments de colonies provenant d'une souche âgée de huit années, ayant été constamment maintenue dans un milieu contenant de la vitamine B_1. En observant les cultures, nous avons constaté que tous les explantats avaient manifesté la même activité, même ceux qui avaient été transférés sur un milieu sans vitamine.

Des épreuves complémentaires établirent que les tissus n'avaient aucunement besoin de vitamines. Depuis lors, les cultures ont été repiquées avec succès pendant trois ans en absence de vitamine B_1.

Nous ne croyons pas qu'au cours de la culture *in vitro*, les tissus aient acquis le pouvoir de synthétiser la vitamine B_1. Nous estimons plutôt qu'à la longue, ils ont perdu la faculté d'élaborer l'inhibiteur ou l'enzyme qui empêchent l'utilisation de cette vitamine.

Remarques au sujet de la Note précédente,
par M. **Roger Gautheret.**

Les résultats annoncés par M. Nickell doivent être rapprochés de ceux caractérisant le phénomène d'anergie à l'auxine que nous avons décrit pour la première fois en 1942 [6]. Dans ce cas, des tissus dont la culture n'était possible qu'en présence d'auxine ont pu, à la longue, proliférer indéfiniment sans apport extérieur d'une substance de ce type. Les hypothèses invoquées par M. Nickell pour expliquer la disparition du besoin en vitamine B_1 sont apparentées à celles qui furent avancées à propos du phénomène d'anergie à l'auxine [3].

Il semble donc que la diminution des besoins en facteurs de croissance puisse être un caractère général des tissus cultivés *in vitro*, caractère qui s'installe à la longue. Il s'agit là d'un processus héréditaire d'une grande originalité car les modifications de ce type, notamment celles qu'on connaît chez les Champignons s'expriment, non pas par une diminution, mais au contraire par une augmentation des besoins en facteurs de croissance, augmentation qui est liée à l'altération ou à la disparition des gènes qui président à la synthèse de ces facteurs. Remarquons enfin qu'il est intéressant de constater qu'au cours de leur culture *in vitro*, les cellules végétales ont tendance à augmenter leur autonomie en s'affranchissant des facteurs de croissance, qu'elles trouvaient dans la plante et qui continuaient cependant à leur être fourni.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) L. G. Nickell, *Bull. Torrey Bot. Club*, 79, 1952, p. 427-430.
(2) R. J. Gautheret, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 6, 1955, p. 433-484.
(3) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959.
(4) L. G. Nickell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 80, 1952, p. 615-617.
(5) L. G. Nickell, *Chemotherapy*, 3, 1953, p. 449-459.
(6) R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13-41.

(*Chas. Pfizer. Co., Inc. Medical research laboratories. Groton, Conn, U. S. A.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Les composantes raciales du peuplement en Savoie.* Note (*) de Mme **Ginette Billy**, présentée par M. Louis Fage.

Le complexe alpin, dont la localisation et le développement sont conditionnés par l'isolement, se rencontre surtout en Tarentaise. Les autres régions sont plus ouvertes à l'influence d'éléments allogènes, nordiques venus par le Genevois, dinariques ayant remonté le cours du Rhône, ou d'origine transalpine. Le Chablais et le Faucigny essentiellement orientés vers la Suisse constituent une unité de peuplement distincte.

Afin de définir les principaux courants du peuplement en Savoie, nous avons appliqué aux données masculines (1) de notre enquête des années 1956-1957 deux méthodes de diagnose raciale d'un principe très différent : l'analyse individuelle préconisée par O. Schlaginhaufen (2) à partir de combinaisons phénotypiques à six caractères et l'analyse typologique de A. Wanke (3) sur la base des types raciaux définis par J. Czekanowski (4). Nous déterminerons tout d'abord la composition raciale de notre ensemble savoyard, puis nous étudierons la répartition régionale des types raciaux de façon à dégager les principales tendances du peuplement sur des bases anthropologiques.

L'emploi de la méthode de Schlaginhaufen a permis de dénombrer les individus répondant à une notion de « race pure » suivant les types classiques de Deniker. Les fréquences ainsi déterminées pour chacun des noyaux raciaux sont reproduites dans le premier tableau. Dans le second, on trouvera les résultats donnés par l'analyse typologique de Wanke sur la base des composantes fondamentales de Czekanowski. En admettant avec cet auteur qu'il s'agit là de fréquences raciales génotypiques qui se transmettent comme des caractères monomères selon les lois classiques de l'hérédité, on peut retrouver la composition phénotypique de la population à partir d'une loi de transmission des types (4) comparable à celle de Bernstein en sérologie. La correspondance entre les types raciaux suivant la systématique polonaise et la terminologie classique permet de confronter les résultats ainsi obtenus avec ceux fournis par la méthode de Schlaginhaufen.

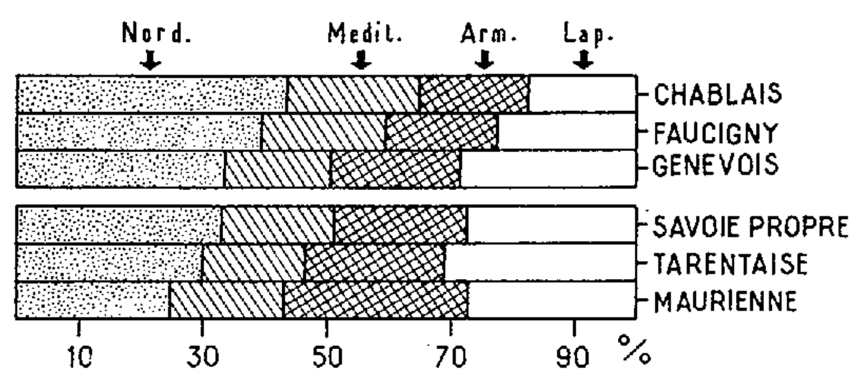
Tableau I.

Types raciaux.	Selon Schlaginhaufen.		Selon Czekanowski.
Alpin	4,2	37,5	28,35
Dinarique	3,15	28,1	18,35
Atlanto-Méditerranéen	1,75	15,6	19,65
Nordique	1,4	12,5	11,8
Méditerranéen	0,7	6,3	3,2
	11,2	100,0	

Dans les deux cas, l'ordre de fréquence des types raciaux est respecté : c'est l'alpin le mieux représenté, suivi du dinarique, du nordique, puis du méditerranéen, ce dernier n'ayant d'importance que par la variante « littorale » de Deniker. L'étude analytique de documents inédits recueillis au siècle dernier conduisant aux mêmes résultats, on peut affirmer que la population savoyarde actuelle est identique à ce qu'elle était autrefois quant au dosage respectif de ses éléments raciaux. Il faut donc admettre que les modifications séculaires affectant certains paramètres de référence, telle la stature et l'indice céphalique, touchent l'ensemble des individus sans aucune spécificité raciale.

TABLEAU II.

Régions.	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Savoie (province)............	34,3	17,9	20,6	27,2
Chablais....................	43,7	21,6	17,0	17,7
Faucigny....................	39,55	20,1	17,95	22,4
Genevois....................	33,9	16,9	20,5	28,7
Haute-Savoie................	37,0	19,1	19,7	24,2
Savoie-Propre...............	33,1	17,9	21,8	27,2
Tarentaise..................	30,25	16,2	22,7	30,85
Maurienne...................	24,9	18,3	29,5	27,3
Savoie (département)........	31,25	17,2	23,3	28,25



L'étude régionale comparative a été envisagée sur la base de la méthode globale de Wanke-Czekanowski mieux adaptée à l'analyse d'ensembles de moindre importance numérique. Pour ce faire, nous avons considéré l'arrondissement comme unité de peuplement et déterminé la composition raciale pour chacun d'eux. L'examen de la figure ci-jointe illustrant les résultats du tableau II appelle les remarques suivantes :

1. Le Chablais et le Faucigny se dissocient de l'ensemble savoyard par des fréquences plus élevées d'éléments méditerranéens et surtout nordiques aux dépens des contingents arménoïde et laponoïde. Le peuplement de ces deux régions, dont les couloirs d'accès sont orientés vers le Nord, se ressent de la proximité des cantons suisses voisins, comme le montrent les chiffres ci-dessous empruntés à Czekanowski (4).

	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Genève...........	39,6 %	30,8 %	14,2 %	15,4 %
Suisse...........	47,5 »	21,5 »	14,5 »	16,5 »

On note une même concentration d'éléments méditerranéens dont le foyer se situe au Nord du Léman. Tout porte à croire que cette influence est venue par le couloir rhodanien, mais on ne peut trancher sur la base des données anciennes de la littérature concernant ces régions.

2. On note un gradient décroissant de Nordiques du Nord au Sud et d'Ouest en Est à mesure qu'on pénètre dans les massifs montagneux.

3. La composante arménoïde présente une répartition diamétralement opposée, à contre-courant de l'influence nordique. Ce fait est conforme à l'image raciale des populations transalpines (5) qui implique une infiltration méditerranéenne et dinarique par le col du Mont-Cenis.

	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Italie du Nord	23,5 %	24,3 %	26,6 %	25,6 %
Lombardie	22,9 »	24,0 »	28,4 »	24,7 »

4. Les tendances opposées ainsi mises en évidence font ressortir la position privilégiée de la Tarentaise à l'écart des zones de peuplement hétérogène constituées par les Préalpes de Savoie à l'Ouest et la vallée de la Maurienne au Sud-Est. C'est pourquoi la forte concentration des éléments laponoïdes dans cette région nous paraît être la plus représentative du peuplement savoyard.

Ce résultat est confirmé par l'étude de la population du XIXe siècle sur la base des documents Carret. La répartition cantonale des éléments raciaux que permet l'importance numérique de l'enquête montre, en effet, que le type alpin de Deniker se rencontre de préférence dans les cours supérieurs des vallées, avec un gradient croissant de concentration d'Ouest en Est. Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer la localisation du type alpin aux régions les moins accessibles : ou ce sont là des lieux de refuge et de résistance extrêmes des représentants de ce type, ou bien alors ce sont des centres de formation et d'expansion favorisés par l'isolement géographique et physiologique.

Nous reviendrons par ailleurs sur cet important problème de genèse raciale mais nous pouvons d'ores et déjà affirmer que la seconde éventualité doit surtout être retenue. Le type alpin, caractérisé par une tendance générale aux formes eurysomes, se forme sur place et peut présenter, de ce fait, une multiplicité de faciès locaux suivant la composition raciale du substrat dont il est issu. Dans ces conditions, il ne semble pas qu'on puisse élever cette notion de « types alpins » à la qualité de race alpine.

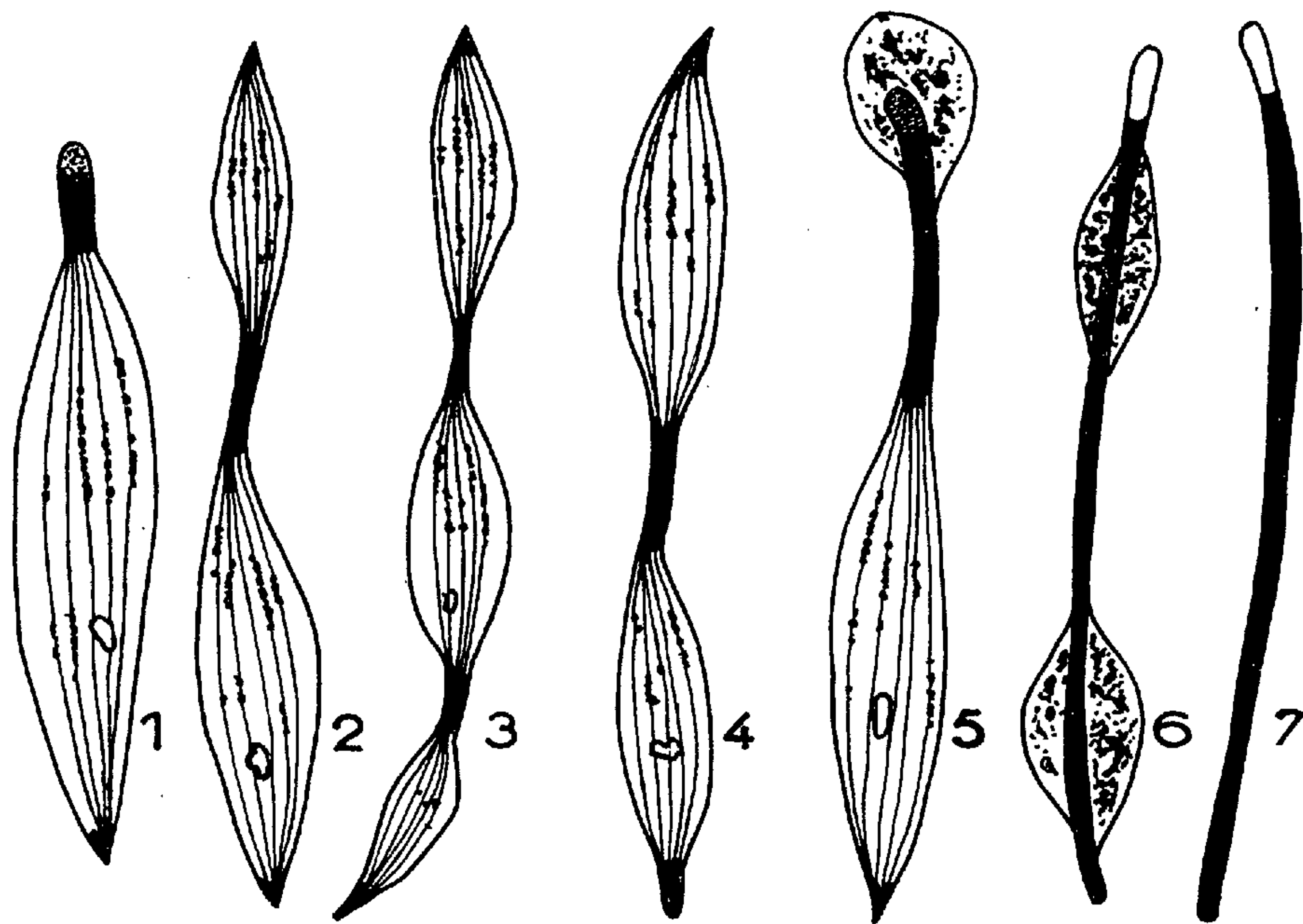
(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) G. Billy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3110.
(2) O. Schlaginhaufen, *Arch. der J. Klaus-Stiftg*, 21, Zürich, 1946.
(3) A. Wanke, *Przelad Antropologiczny*, 20, 1954, p. 64-96.
(4) J. Czekanowski, *Przelad Antropologiczny*, 20, 1954, p. 218-309.
(5) P. A. Gloor, *Bull. Soc. suis. d'Anthr. et d'Ethn.*, 34, 1957-1958, p. 15.

CYTOLOGIE. — *Sur un processus nouveau d'élimination cytoplasmique au cours de la spermiogenèse dans la lignée atypique de* Calyptræa sinensis *Lin* (*Mollusque Prosobranche*). Note (*) de M. **Wilfried Streiff**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude méthodique de la spermatogenèse de *Calyptræa sinensis* Lin. m'avait permis de décrire un processus d'élimination cytoplasmique partielle au cours de la spermiogenèse dans la lignée atypique aboutissant à la formation de spermatozoïdes atypiques totalement dépourvus de chondriome et de résidu golgien ([1]).

La poursuite de ces investigations m'a montré cette fois l'existence, dans la lignée atypique de certains individus de *Calyptræa sinensis*, d'un processus d'élimination cytoplasmique total.

Dans le némasperme après la dissociation des racines flagellaires une constriction cytoplasmique terminale (*fig.* 1) ou subterminale (*fig.* 2) apparaît dans la région antérieure. A son niveau les racines flagellaires sont condensées en une baguette alors que dans la zone cytoplasmique elles restent dissociées. Il apparaît parfois une seconde constriction dans la région moyenne (*fig.* 3) ou postérieure (*fig.* 4). Dans une phase ultérieure les constrictions s'étendent, repoussant le cytoplasme sous forme de gouttes. Ces dernières, glissant le long des racines flagellaires devenues coalescentes, sont rapidement éliminées (*fig.* 5 et 6), entraînant avec elles les grains



Spermiogenèse atypique de *Calyptræa sinensis* Lin.
Suite de sept figures montrant l'élimination totale du cytoplasme.

chondriosomiens initialement situés au niveau des racines flagellaires. Le résidu de Golgi est de même rejeté par le glissement de la larme postérieure.

Le spermatozoïde atypique issu de ce processus se présente sous la forme d'une baguette de 40 μ environ de long sur 1 μ de large, due à la coalescence des racines flagellaires, surmontée d'un acrosome (*fig.* 7). Ce spermatozoïde atypique ne présente aucune trace de chondriome ni de résidu golgien. Sa motilité est cependant moins grande que celle du type normal ou de celui ayant subi une élimination cytoplasmique partielle. Cette lenteur dans les mouvements du spermatozoïde semble due, toutefois, au fait que les racines flagellaires étroitement serrées les unes contre les autres ne jouissent plus de la même liberté dans leurs contractions.

Ce phénomène d'élimination cytoplasmique total, s'effectuant par glissement de larmes cytoplasmiques le long des racines flagellaires, rappelle étrangement le processus homologue de la spermiogenèse typique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) W. STREIFF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1912.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

MORPHOGENÈSE. — *L'augmentation de la pression du liquide intra-cœlomique altère la morphogenèse de l'appareil digestif chez la larve de la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de MM. **Jacques Albert** et **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les élevages d'Amphibiens Anoures, il est parfois possible d'observer des larves atteintes d'œdèmes spontanés, provoqués par un dérèglement du transit de l'eau. L'examen de ces individus fait apparaître des altérations, à divers degrés, de la structure du tube digestif, en particulier la réduction de longueur de la spirale intestinale, qui peut même disparaître presque totalement. Nous avons essayé de provoquer expérimentalement le même phénomène, afin d'essayer d'analyser les différentes étapes du développement de l'appareil digestif et de déceler les facteurs qui en déterminent la succession.

Matériel et méthodes. — Le but recherché est d'empêcher toute élimination de liquide filtré par le pronéphros. Pour cela, on peut pratiquer, soit la section des deux uretères, soit la pronéphrectomie bilatérale. Cette dernière opération, moins traumatisante, est pratiquée systématiquement chez des embryons de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.) depuis le stade 25 jusqu'au stade 33 (longueur totale : 6,6 et 9,7 mm) de R. Cambar et Br. Marrot [1]. On provoque ainsi l'accroissement brusque, important et irréversible, de la pression du liquide cœlomique, causé par l'accumulation de ce dernier.

Résultats. — De 24 à 48 h après l'opération, la somatopleure se décolle brusquement de la splanchnopleure dans la partie médio-ventrale de la larve par gonflement localisé du cœlome. Cet œdème de rétention progresse vers la partie caudale de l'animal, s'accroît régulièrement et peut atteindre des proportions considérables, puisque la perméabilité à l'eau du tégument est irréciproque. Les larves œdématisées acquièrent enfin un aspect subsphérique. Immobiles, elles ne se nourrissent pas et leurs téguments deviennent transparents. Sans exception, toutes meurent, après une brusque déchirure de l'épiderme distendu, 14 jours environ après l'opération.

La conséquence majeure de l'augmentation de la pression du liquide intra-cœlomique est une nette diminution de longueur de la spirale intestinale, ou même l'absence de son développement si l'opération est très précoce (stades 25-26). Le moment de l'apparition et l'ampleur des altérations anatomiques de l'appareil digestif varient en fonction de la date de l'intervention expérimentale et de la durée de survie à l'état œdématié. Ainsi, le tractus digestif des embryons opérés au moment de l'éclosion spontanée (stades 25-26) reste rectiligne et d'aspect grêle. Après 7 jours, alors que l'intestin des larves témoins est spiralé, la longueur du tube

digestif des opérés ne dépasse pas le sixième de celle des témoins; 14 jours après, elle n'atteint que le huitième. En aucun cas, nous n'avons décelé l'indice d'une ébauche de sillon intra-endodermique antérieur ou postérieur, signe premier et caractéristique du début de l'enroulement intestinal. La flexion gastro-duodénale est seule apparente, annonçant la coudure de l'endoderme antérieur. Chez les larves opérées aux stades 27 et 28 (7,6 et 8,4 mm de longueur) et fixées 7 jours plus tard, l'intestin reste toujours rectiligne, mais le sillon intra-endodermique antérieur est apparu. Les deux sillons intra-endodermiques sont présents chez les animaux opérés au stade 29, et, en outre, les glandes pré-pyloriques sont différenciées. Enfin, si la pronéphrectomie bilatérale est pratiquée plus tardivement, chez des embryons de 9 à 9,7 mm (stades 30 à 33), la spiralisation de l'intestin se déroule régulièrement. Dans tous les cas, nous observons un retard dans le développement du tractus digestif des animaux opérés par comparaison avec celui des témoins. Plus la date de l'opération est tardive, plus la différenciation du tube digestif est avancée et plus, en conséquence, les répercussions de l'opération deviennent minimes. L'accroissement de la pression hydrostatique du liquide intra-cœlomique inhibe donc la morphogenèse de l'appareil digestif.

Il est intéressant de rechercher le retentissement de telles opérations sur les cellules intestinales elles-mêmes. Les différenciations régionales du tube digestif se sont-elles poursuivies normalement malgré la réduction accentuée de la longueur de ce dernier? L'étude histologique apporte une réponse claire. Les différenciations cellulaires intestinales sont de même nature, avec seulement un léger retard dans la date d'apparition, en général 24 à 48 h. Nous attribuons ce temps de latence au choc opératoire. Les diverses qualités de tissus qui constituent l'appareil digestif ne paraissent pas subir un égal retard dans leur développement et possèdent donc une sensibilité différente à des accroissements, même faibles, de la pression du liquide intra-cœlomique. En particulier, les structures endodermiques se révèlent beaucoup moins affectées par l'expérience que l'enveloppe splanchno-mésodermique, dont la croissance est brutalement inhibée. L'ensemble de ces résultats fera l'objet d'un prochain travail.

C'est la première fois ([2]), à notre connaissance, que sont décrites les répercussions d'une augmentation de la pression du liquide cœlomique sur la morphogenèse de l'appareil digestif. Cet artifice expérimental permet d'inhiber totalement et à volonté l'allongement du tube digestif, qui reste à l'état même où il se trouve 24 h après l'opération, sans que l'augmentation de la pression hydrostatique ne bouleverse l'architecture profonde de cet organe dont la taille seule est réduite. Les proportions de ses différentes parties sont semblables à celles d'animaux témoins beaucoup plus jeunes. Aussi, cette méthode nous a-t-elle permis l'analyse détaillée des modalités de la croissance du tractus digestif et de suivre toutes les étapes de la différenciation de ce dernier.

L'examen de nombreuses larves atteintes tardivement d'œdème spontané (stades 33 à 43) a confirmé et étendu les conclusions auxquelles nous avons abouti par la méthode expérimentale décrite.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. CAMBAR et BR. MARROT, *Bull. Biol.*, 88, fasc. 2, p. 168-177.

(2) J. ALBERT, *Thèse de Biologie animale* (3e cycle), Bordeaux, 1961, 171 pages.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence du sexe sur les malformations embryonnaires d'origine nutritionnelle de la Drosophile* (*souche vestigial-tératologique*). Note (*) de Mme **Maria Valadares da Costa**, présentée par M. Robert Courrier.

Le calcul statistique fait ressortir une influence sexuelle dans la fréquence des malformations thoraciques, simples ou multiples, observées dans la souche *vestigial-tératologique* de *D. m.* qui, par ailleurs, présente un « sex-ratio » normal.

Dans la descendance de la Drosophile le nombre de mâles égale sensiblement celui des femelles, malgré la prédominance de celles-ci dans les premiers jours d'émergence des adultes. Pourtant, certaines mutations peuvent influencer la valeur de ce rapport et parfois donner lieu à des souches à descendance unisexuelle.

A propos de la proportion anormale des sexes, il est intéressant de rappeler les expériences de Malogolowkin et coll. (1), (2) : l'injection d'ovoplasme, ou d'un extrait de mouches (L'Héritier, 1958) (3) à descendance unisexuelle à des mouches normales, confère le caractère d'unisexualité de façon durable, même si elles sont d'espèce voisine.

Nous voudrions montrer inversement que le sexe peut avoir une influence sur l'incidence des malformations simples ou multiples observées dans notre souche *vestigial-tératologique* (4) qui présente une proportion des sexes sensiblement égale à l'unité. Cette influence avait déjà été signalée par Sobels (5) à propos de la mutation « *Assymetric* », mutation spontanée et complexe dans laquelle, tout comme chez *vestigial-tératologique*, il était impossible d'isoler les malformations de la tête, du thorax et de l'abdomen. Alors que Sobels avait étudié les anomalies des tergites abdominaux, nos recherches ont porté sur celles des trois segments du thorax.

Polygones de fréquence. — Sur 2 500 mouches de la souche *vestigial-tératologique* présentant des malformations non isolables par voie de sélection, nous avons trouvé 1511 anomalies du thorax (régions ventrale et dorsale du prothorax, du mésothorax et du métathorax), anomalies simples ou multiples, atteignant de une à six ébauches et portant sur 770 mâles et 741 femelles. Ce nombre élevé de malformations a permis de mener une double analyse statistique et embryologique. Les polygones de fréquence, établis sexe par sexe, indiquent une haute fréquence pour l'association de deux malformations. En général, les malformations simples et doubles s'observent le plus souvent, puis la fréquence diminue à mesure que le nombre de malformations associées augmente. Les graphiques 1 et 2 illustrent d'exemples ces données.

Malformations simples. — Les observations ont porté sur 737 mouches anormales dont 396 femelles et 341 mâles. L'écart entre les sexes est

légèrement supérieur à la répartition au hasard (P = 0,04) et montre la sensibilité particulière des femelles [6]. En considérant isolément chaque type de malformations :

— il n'y a pas de différence significative entre les sexes pour les anomalies suivantes : dédoublement du balancier ou b^2 (P = 0,38), absence ou réduction de la 3e patte ou *s/III* (P = 0,25);

— on observe une fréquence significativement plus élevée chez les femelles pour les anomalies suivantes : absence de balancier ou *s/b* (P = 0,01) (*graphique* 1), absence d'aile ou *s/a* (P = 0,01);

— par contre le dédoublement partiel du mésothorax, notamment du tergum (*msth*²), atteint plus les mâles que les femelles (*graphique* 2).

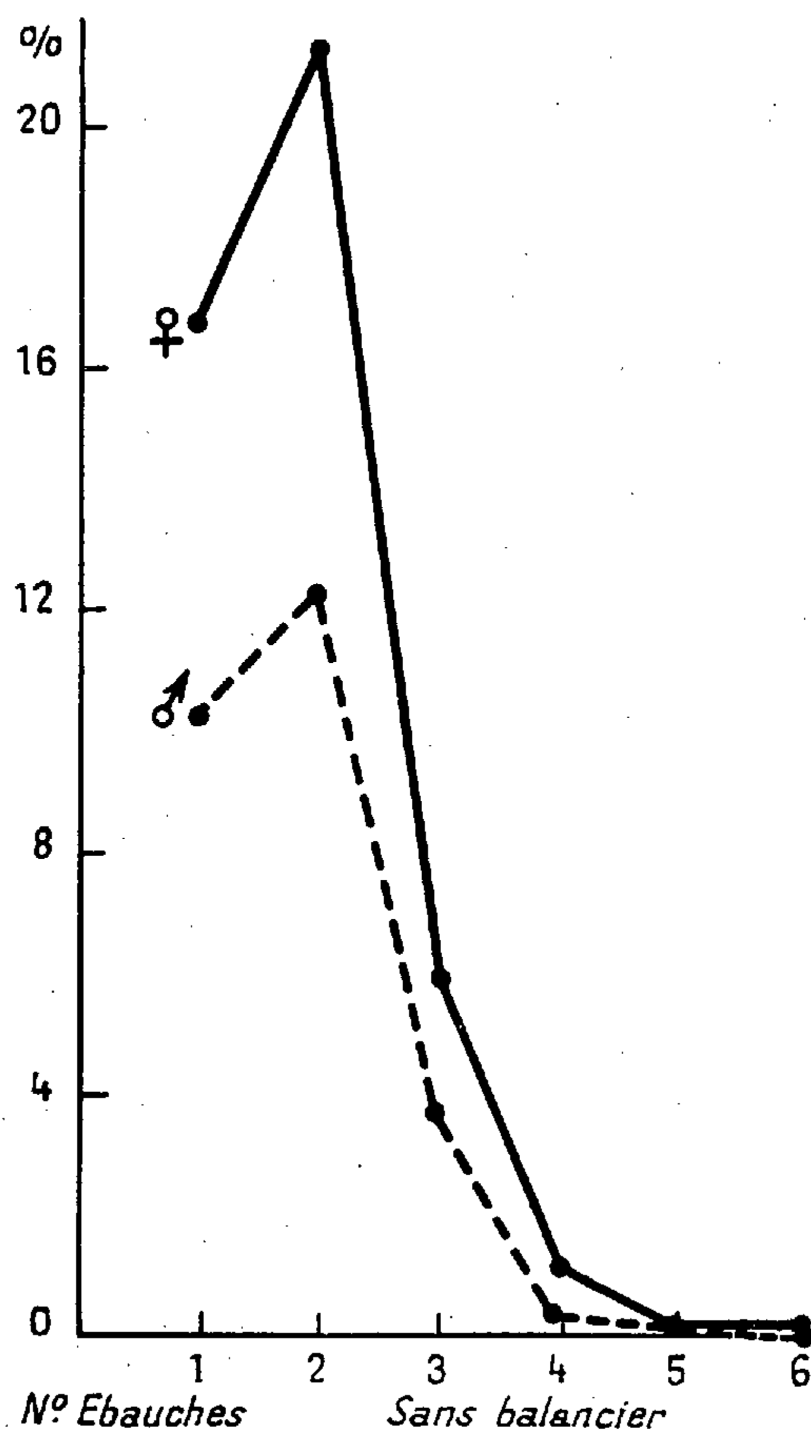


Fig. 1.

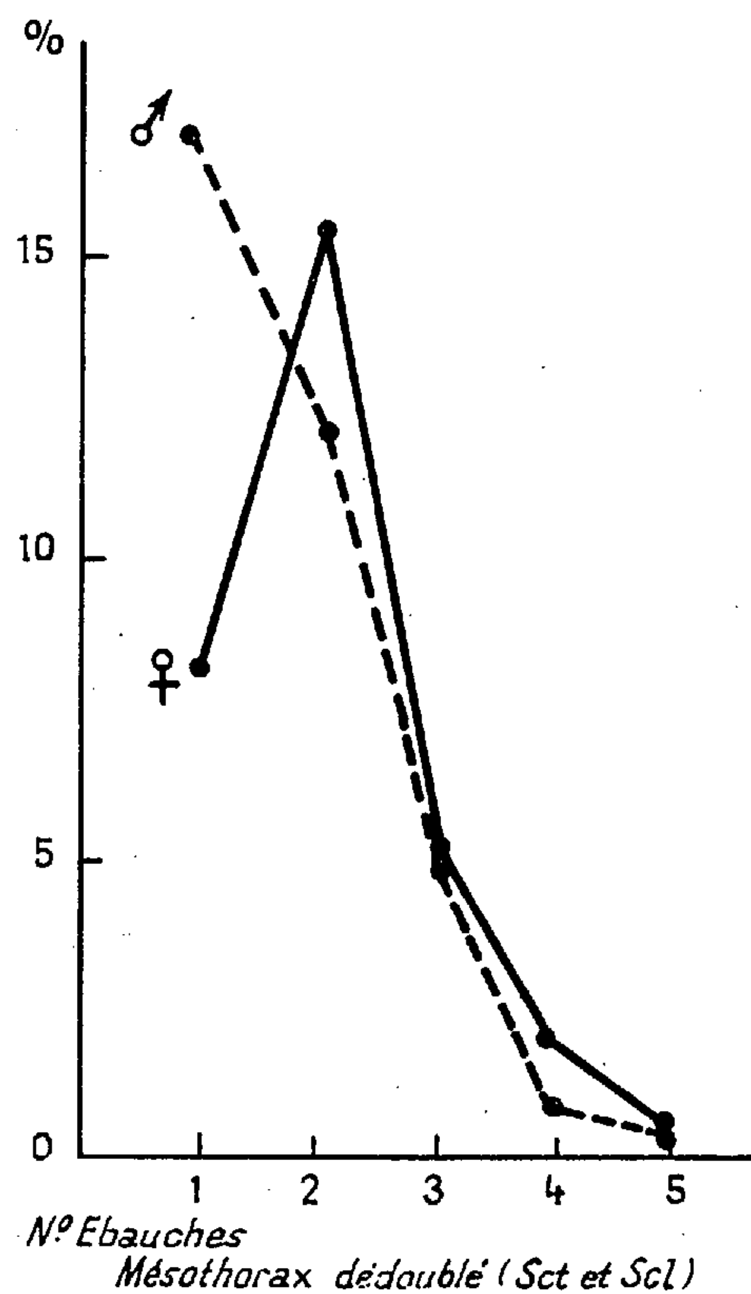


Fig. 2.

Fig. 1. — Polygones de fréquence, pour le mâle et pour la femelle, de la malformation sans-balancier (*s/b*) de *D. m.*, en forme simple (une ébauche) et en association de 2, 3, ..., 6 ébauches thoraciques. En abscisse, le nombre de malformations; en ordonnée, les fréquences en pour-cent.

Fig. 2. — Polygones de fréquence, pour le mâle et pour la femelle, de la malformation mésothorax dédoublé (*msth*²) de *D. m.* en forme simple (une ébauche) et en association de 2, 3, ..., 5 ébauches thoraciques. En abscisse, le nombre de malformations; en ordonnée, les fréquences en pour-cent.

Malformations doubles. — La probabilité est la même dans les deux sexes pour l'association avec une deuxième malformation des anomalies suivantes : *s/a* (P = 0,37) et *msth*^{2} (P = 0,11).

La probabilité est plus élevée chez les femelles pour l'association avec une deuxième malformation des anomalies suivantes : *s/b* (P = 0,0001), *b*^{2} (P = 0,01) et *s/III* (P = 0,02).

Malformations triples. — La malformation *s/III* (absence ou réduction de la 3e patte) en association triple s'observe plus fréquemment chez les femelles (P = 0,04).

Les autres anomalies (absence ou dédoublement de l'humérus, fente du thorax, absence ou dédoublement des pattes I et II, dédoublement de la patte III) étaient en nombre insuffisant pour une analyse statistique valable.

Lorsque celle-ci a été poursuivie, elle met en évidence une influence génétique du sexe dans l'apparition de certaines anomalies simples ou multiples, observées dans la souche *vestigial-tératologique de D. m.* Cette influence sexuelle varie selon les disques imaginaux affectés, mais en général l'incidence des anomalies est plus forte chez la femelle que chez le mâle. Étudiant les disques sexuels de la Drosophile dans le but d'établir une carte topographique des différents champs morphogénétiques, Ursprung (7) observe des différences entre les sexes dans les capacités de régulation et a souligné les moindres capacités du disque femelle. Nos résultats suggèrent que le sexe intervient également dans les capacités de régulation des disques thoraciques, sans que cette influence soit régulière et totale : tantôt la fréquence des anomalies est égale dans les deux sexes, tantôt elle est plus élevée chez la femelle, plus rarement chez le mâle.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) CHANA MALOGOLOWKIN, D. F. POULSON et E. Y. WRIGHT, *Genetics*, 44, nº 1, 1959, p. 59-74.

(2) CHANA MALOGOLOWKIN, G. G. CARVALHO et M. G. DA PAZ, *Genetics*, nº 11, 1960, p. 1553-1557.

(3) PH. L'HÉRITIER, *Advances in virus research*, 5, 1958, p. 195-245.

(4) M. VALADARES DA COSTA, *Portugaliæ Acta Biologica*, série A, 5, nº 3, 1958, p. 148-278.

(5) F. H. SOBELS, *Genetica*, 26, 1952, p. 117-279.

(6) Nous considérons que l'écart est significatif lorsque P $\overline{\lessgtr}$ 0,05.

(7) H. URSPRUNG, *Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik*, 151, 1959, p. 504-558.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE. — *Analyse pharmacologique au niveau de l'oreillette isolée du Poisson-Chat, de l'innervation cardiaque efférente.* Note (*) de M. **Pierre Laurent** (1), présentée par M. Léon Binet.

Des recherches antérieures (2) ont montré, tant sur le plan anatomique que physiologique, l'absence très probable d'une innervation cardio-accélératrice chez les Téléostéens. L'analyse pharmacologique de cette innervation n'a pas conduit jusqu'à présent leurs auteurs à des résultats très cohérents. Nous avons repris cette question en utilisant l'oreillette isolée du Poisson-Chat selon une méthode personnelle.

Nos recherches histologiques (2) nous ont permis de constater que le système ganglionnaire cardiaque chez les Téléostéens se trouve pratiquement localisé en entier dans les parois du canal auriculaire. Les cellules ganglionnaires sont connectées avec des fibres préganglionnaires vagales cardio-inhibitrices. De ces cellules émanent des axones qui vont en particulier innerver des régions musculaires situées aux confins d'une part du sinus et de l'oreillette, d'autre part de l'oreillette et du ventricule.

On utilise des Poissons-chats de 200 à 300 g. L'oreillette est séparée du ventricule par une section faite en aval du sillon auriculo-ventriculaire; la section faite au niveau même du sillon entraîne souvent la disparition de l'automatisme pour des raisons encore mal définies. Nous utilisons un mécanisme d'enregistrement aussi dépourvu d'inertie que possible (myographe optique). L'organe se contracte entre un point fixe : crochet engagé dans un fragment de ventricule laissé adhérent à l'oreillette, et un point mobile : crochet passé en séton à l'extrémité d'un auricule et relié au myographe. Le bain maintenu à 20° est constitué par du Ringer oxygéné additionné de glucose.

Nous avons étudié l'action de l'acétylcholine, de l'adrénaline, de la noradrénaline, d'un excito-ganglionnaire : la nicotine, d'un paralysant ganglionnaire : le dibromure de pentaméthonium, et d'un parasympatholytique : l'atropine.

Cette étude a permis de faire plusieurs constatations :

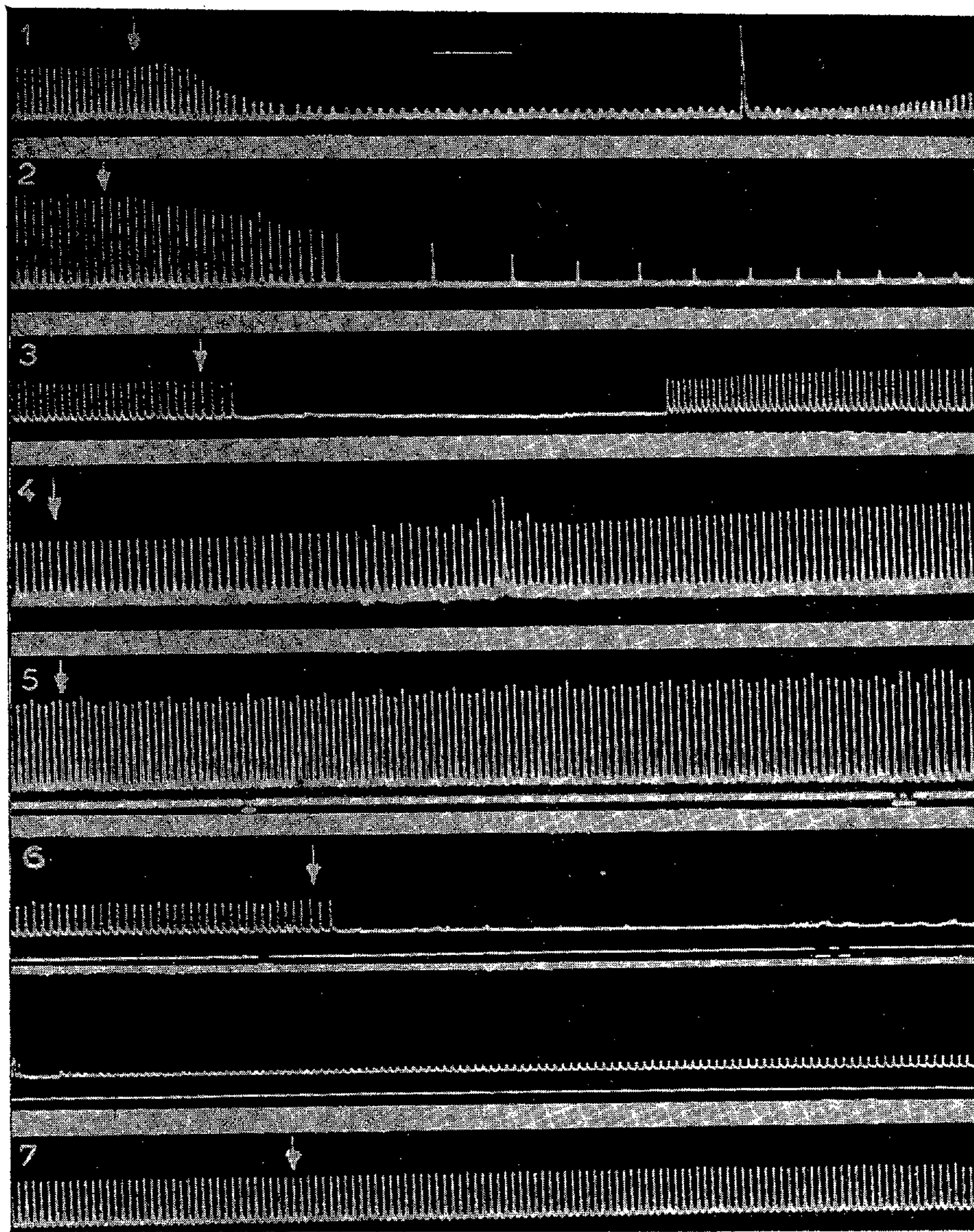
1° L'action de l'acétylcholine est identique à celle observée chez les Mammifères.

2° L'adrénaline et la noradrénaline n'ont pas d'effet accélérateur mais provoquent, aux faibles concentrations (10^{-6}), une légère augmentation dans l'amplitude des contractions. A de plus fortes concentrations (10^{-5}), ces substances provoquent un ralentissement pouvant aller jusqu'à l'arrêt.

3° La nicotine (10^{-5}) a une action comparable à celle de l'ACH, ayant vraisemblablement pour origine l'excitation des cellules ganglionnaires intramurales. Nous n'observons jamais l'action stimulante secondaire de

la nicotine, ce qui est un argument défavorable à la présence d'une innervation accélératrice de type orthosympathique.

4° L'atropine (10^{-7}), en bloquant l'action dépressive de l'ACH, de l'adrénaline, de la noradrénaline et de la nicotine, semble montrer de façon évidente que ces quatre substances agissent par un mécanisme cholinergique.



Oreillettes isolées de Poisson-Chat maintenues en survie dans 20 ml de milieu de Ringer glucosé. Myographe optique à cellule photoélectrique et enregistrement cathodique. Temps (trait horizontal, *en haut*) : 5 s.

1, (↓) acétylcholine chlorhydrate 10^{-8};
2, (↓) adrénaline chlorhydrate 10^{-5};
3, (↓) noradrénaline bitartrate 10^{-6};
4, pentaméthonium dibromure 10^{-5}, puis (↓) adrénaline 10^{-5};
5, atropine sulfate 10^{-7}, puis (↓) noradrénaline 10^{-5};
6, (↓) nicotine sulfate 10^{-5};
7, atropine 10^{-7}, puis (↓) nicotine 10^{-5}.

5° Le fait qu'un paralysant ganglionnaire (pentaméthonium) bloque l'action dépressive de l'adrénaline et de la nicotine, à l'exclusion de celle de l'ACH, prouve que l'adrénaline comme la nicotine agit au niveau de la cellule ganglionnaire.

De ces données il résulte que, contrairement à ce qu'on observe chez les Mammifères, au niveau de l'oreillette isolée du Poisson-Chat l'adrénaline n'agit pas par son mécanisme habituel; son action dépressive s'explique très probablement par une stimulation des cellules ganglionnaires parasympathiques intramurales. Toutefois la légère augmentation de l'amplitude des contractions provoquée par l'adrénaline et la noradrénaline n'est pas inhibée ni par l'atropine ni par le pentaméthonium; cet effet inotrope positif peut donc s'expliquer par une action directe sur la fibre musculaire dont la sensibilité à ce médiateur serait très faible chez les Téléostéens.

Notons en outre que la sérotonine, dont l'action chronotrope et inotrope positive est connue chez les Mammifères ([3]), n'a pas d'action notable chez le Poisson-Chat.

En conclusion, l'unicité du type de réponse obtenue à l'aide de substances pharmacologiques aussi différentes que ACH, adrénaline, noradrénaline et nicotine, confirme l'absence d'une innervation cardio-accélératrice au niveau de l'oreillette du Poisson-Chat.

L'action parasympathomimétique observée ici avec l'adrénaline et la noradrénaline s'explique par la stimulation des ganglions parasympathiques intramuraux sous l'effet de ces deux substances. Cette stimulation masque, la plupart du temps, la faible réaction inotrope positive du myocarde, qui apparaît plus nettement quand on bloque le système ganglionnaire. Le myocarde auriculaire, chez ce Téléostéen, est très peu sensible à l'adrénaline et à la noradrénaline.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Marteau.

(2) *Cf.* P. Laurent, *Contribution à l'étude morphologique et physiologique de l'innervation du cœur des Téléostéens* (*Arch. Anat. micr.*) (sous presse).

(3) J. Lévy et E. Michelber, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1051.

SÉROLOGIE. — *Sur la nature biochimique de l'activité anti-Gm de certains sérums humains normaux (facteurs permettant la détermination des groupes sériques de γ-globulines).* Note (*) de MM. **Roger Audran** et **Jean Fine**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Les activités anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx présentes dans certains sérums normaux sont localisées dans la fraction euglobulinique du sérum. Elles peuvent être inactivées par l'action des agents sulfhydrilés ce qui est en faveur de leur nature macromoléculaire.

Les groupes sériques de γ-globulines (Gma, Gmb et Gmx) [1] initialement définis par le pouvoir inhibiteur que possèdent certains sérums vis-à-vis des facteurs hémagglutinants présents dans le sérum de sujets atteints de polyarthrite chronique évolutive, peuvent être déterminés à l'aide de certains sérums de sujets normaux doués d'une activité anti-Gm [2].

Dans cette Note, nous avons cherché à préciser la nature de la fraction sérique présente chez certains sujets normaux et servant de support aux activités anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx.

Matériel. — Nous avons étudié cinq sérums anti-Gma, quatre sérums anti-Gmb et deux sérums anti-Gmx sélectionnés par l'examen de 4 000 sérums de sujets normaux [3].

Technique. — Nous avons utilisé le relargage par le sulfate d'ammonium soit à 33 %, soit à 40 % de saturation, la précipitation des euglobulines à pH 5,2 par dialyse contre l'eau distillée tamponnée, l'isolement des fractions γ-globuliniques du sérum, soit par chromatographie sur diéthylaminoéthylcellulose selon la technique de Stanworth [4], soit par précipitation par l'héparine en présence de chlorure de cobalt [5].

Les différentes fractions obtenues ont été étudiées par électrophorèse sur papier et analyse immunoélectrophorétique selon la méthode de Scheidegger [6].

Résultats. — *Nature biochimique du facteur agglutinant anti-Gm.* — 1° Cette activité, qu'elle soit de spécificité anti-Gma, anti-Gmb ou anti-Gmx est présente dans les euglobulines précipitant à pH 5,2 et à 4°C, ainsi que dans les euglobulines de la fraction sérique précipitée par le sulfate d'ammonium à 33 % de saturation. L'analyse immunoélectrophorétique de ces euglobulines montre la présence de trois globulines principales : les globulines γ, β_2M et β_1A. La β_2A-globuline, absence de cette fraction euglobulinique, n'est donc pas responsable de l'activité anti-Gm.

2° L'activité anti-Gm est absente des préparations de γ-globulines obtenues soit par la méthode de Stanworth, soit par la méthode de Burstein. L'analyse immunochimique montre que ces préparations ne contiennent pas de globulines β_2A et β_2M.

Action d'agents physiques ou chimiques sur l'activité anti-Gm. — Les activités anti-Gm sont thermostables à 56° pendant 30 mn mais disparaissent par chauffage de 10 mn au bain-marie à 63°C. Ces activités anti-Gm ne sont pas modifiées entre les pH 6,5 et 9 (incréments de 0,5 unités de pH).

Contrairement au facteur de Milgrom [7], ces activités résistent à une dialyse contre une solution de ClNa à 9 °/₀₀ pendant une durée de 24 h et à 4°C.

L'action d'agents sulfhydrilés tels que le chlorhydrate de cystéine 0,2 M et le chlorhydrate de 2-mercaptoéthylamine 0,1 M (technique de Deutch) [8] capables de dissocier les macroglobulines en sous-unités moléculaires, fait disparaître les activité anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx.

Enfin l'activité anti-Gm est concentrée dans les fractions lourdes de l'ultracentrifugation.

L'activité anti-Gm de certains sérums normaux nous apparaît donc liée à la fraction euglobulinique du sérum et en particulier à la β_2-macroglobuline (fraction lourde 19 S des γ-globulines), que cette activité soit localisée sur la β_2M seule ou soit le résultat d'une association avec certaines γ-globulines plus légères.

Il faut noter que, en dépit du fait que le facteur rhumatoïde a été identifié également à la β_2-macroglobuline [9], l'activité anti-Gm est indépendante de la présence du facteur rhumatoïde. De plus, la présence dans certains sérums de macroglobulines pathologiques, immunochimiquement semblables à la β_2M physiologique, ne confère à ceux-ci aucune activité anti-Gm : 33 sérums de sujets atteints de macroglobulinémie de Waldenström se sont montrés dépourvus de toute activité anti-Gm.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. Grubb, *Nature*, 189, 1961, p. 845.
(2) C. Ropartz, J. Lenoir, Y. Hermet et L. Rivat, *Nature*, 188, 1960, p. 1120.
(3) C. Matte, J. Moullec et R. Audran, *Transfusion* (sous presse).
(4) D. Stanworth, *Nature*, 188, 1960, p. 156.
(5) M. Burstein et A. Prawerman, *Rev. Franc. d'Études Clin. et Biol.*, 4, 1959, p. 918.
(6) J. Scheidegger, *Intern. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.
(7) J. Beck, *British J. Experimental Pathology*, 42, 1961, p. 7.
(8) H. Deutsh et G. Morton, *Science*, 125, 1957, p. 600.
(9) H. Kunkel, E. Franklin et H. Muller-Eberhard, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 424.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale à l'Académie que le tome 250 (janvier-juin 1960) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. **PAUL PASCAL** fait hommage à l'Académie du second fascicule du tome XV de son *Nouveau Traité de Chimie minérale.*

Il est tout entier consacré à la description des combinaisons et alliages de l'uranium et a été rédigé avec la collaboration des Ingénieurs du Commissariat à l'énergie atomique attachés au Centre de Saclay, sous la direction de MM. ROGER CAILLAT et JEAN ELSTON.

Les Ouvrages suivants sont remis en hommage à l'Académie :

— par M. **LOUIS DE BROGLIE**, un livre intitulé : *Mécanique ondulatoire et biologie moléculaire.* Réunions d'études et de mises au point tenues sous sa présidence, rédigé par Mmes INGA FISCHER-HJALMARS, MARIANNE GRUNBERG-MANAGO, ANDRÉE GOUDOT, MM. DIDIER BERTRAND, RONALD MASON, PIERRE DESNUELLE, ANTOINE LACASSAGNE, ODILON CHALVET, Mme PASCALINE DAUDEL, MM. RAYMOND DAUDEL, CARL MOSER et GEORGIO PRODI, JEAN GUY, MARC JULIA, JEAN LAVOREL, LÉON BRILLOUIN.

— par M. **MAURICE ROY**, le Cours professé à l'École supérieure de Physique et de Chimie par M. HENRI LE BOITEUX, intitulé : *Mécanique physique*, II. *Mécanique physique des milieux fluides*, dont il a écrit la *Préface.*

— par M. **ALBERT POLICARD**, un Ouvrage écrit en collaboration avec M. ANDRÉ COLLET, intitulé : *Physiologie du tissu conjonctif normal et pathologique.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **ROBERT COURRIER** :

— Savants du monde entier : *Charles Nicolle et la biologie conquérante.* Avant-propos de JEAN ROSTAND. Présentation par GERMAINE LOT. Choix de textes. Bibliographie. Portraits. Fac-similés.

— *Rendiconti Accademia nazionale dei XL.* Série IV. Volume XI. 83e dalla fondazione.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pierre Vallet. *Recherches expérimentales et théoriques sur la méthode d'étude des systèmes chimiques par variation de masse en température linéairement variable* (Thèse, Paris).

2° Per Waldal. *Das Sieb des Eratosthenes.* Eine Studie über die natürlichen Zahlen.

Il signale également un fascicule multicopié :

Comité national français pour l'année géophysique internationale. Comité central des expéditions scientifiques. *Bibliographie des auteurs et travaux français de l'A. G. I.* (5e édition).

PRÉSENTATIONS, DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire, vacante au Bureau des longitudes par la mort de M. *Albert Pérard*, pour la première ligne, M. *Fernand Baldet* obtient 34 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. *Nicolas Stoyko* obtient 33 suffrages; il y la 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne...... M. **Fernand Baldet.**
En seconde ligne....... M. **Nicolas Stoyko.**

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Toulouse, pour la première ligne, M. *Roger Bouigue* obtient 33 suffrages contre 2 à M. *Joseph-Henri Bigay.*

Pour la seconde ligne, M. *Joseph-Henri Bigay* obtient 31 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne... M. **Roger Bouigue.**
En seconde ligne.... M. **Joseph-Henri Bigay.**

M. le **Ministre de la Santé publique et de la population** prie l'Académie de bien vouloir lui faire savoir si elle maintient la désignation de M. *Gaston Ramon* pour faire partie du Conseil supérieur d'hygiène publique de France.

L'Académie maintient cette désignation.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Superantiferromagnétisme dans les grains fins.*

Note (*) de M. **Louis Néel**.

On montre que les antiferromagnétiques en grains très fins présentent, dans la région d'ordre et dans un domaine de champs magnétiques d'autant plus étendu que l'épaisseur du grain est plus petite, une augmentation de susceptibilité qui est du même ordre de grandeur que la susceptibilité normale et qui est liée à une rotation progressive de la direction d'antiferromagnétisme d'un bord du grain à l'autre.

Soit, pour fixer les idées, une substance antiferromagnétique à deux sous-réseaux A et B tels que les atomes magnétiques puissent être rangés par plans réticulaires successifs d'équidistance e, parallèles à un plan Π : le sous-réseau A étant constitué par les plans d'ordre pair, le sous-réseau B par les plans d'ordre impair. Supposons en outre que la direction Δ d'antiferromagnétisme tourne librement dans le plan Π, sans variation d'énergie : c'est à peu près ce qui se passe dans NiO ou encore dans Fe_2O_3 α, au-dessus de — 15°C.

Considérons maintenant un grain fin composé de n de ces plans, supposés parfaits et identiques entre eux à une translation près. Lorsque la température est suffisamment basse et en l'absence de champ magnétique extérieur, chaque plan réticulaire possède un moment magnétique parallèle à Δ, égal à $+$ M ou à $-$ M, selon qu'il appartient à A ou à B.

Si le nombre n des plans est impair, les deux plans réticulaires extrêmes qui limitent le grain possèdent des moments de même signe. Le grain est alors doué d'un moment magnétique permanent de grandeur M et présente une sorte de superparamagnétisme dont les effets se superposent à ceux de l'antiferromagnétisme. Nous avons étudié ce phénomène dans deux Notes antérieures [1].

Plaçons nous désormais dans le cas où n est pair : les moments magnétiques des deux plans réticulaires extrêmes sont alors de signes contraires et le moment magnétique total du grain est nul. Prenons comme direction de référence dans le plan Π la direction initiale Oz de Δ et appliquons un champ H, parallèle à Π et perpendiculaire à Oz. On sait que ce champ dévie de leur direction initiale les aimantations spontanées des deux sous-réseaux, dont les angles avec Δ deviennent égaux à ω et à $\pi - \omega$. La direction Δ d'antiferromagnétisme, définie comme la bissectrice extérieure des aimantations spontanées des deux sous-réseaux, n'est pas affectée et reste parallèle à Oz dans tout le grain. Mais à côté de cet effet

classique, il faut également tenir compte d'un effet de bord. Le champ H exerce en effet sur le moment magnétique des plans réticulaires extrêmes un couple qui tend à aligner localement la direction Δ suivant la direction de H. Ce couple s'évalue aisément en remarquant qu'il doit changer de signe sans changer de grandeur quand on ajoute au grain un plan réticulaire supplémentaire, puisque le moment magnétique de ce plan est de signe opposé au moment du plan sur lequel on l'a placé. Comme la variation du couple au cours de cette opération est égale à $\vec{M} \wedge \vec{H}$, il en résulte que les couples agissant sur les extrémités sont égaux à $\pm (1/2)\vec{M} \wedge \vec{H}$.

Ainsi, la direction d'antiferromagnétisme doit tourner progressivement à l'intérieur du grain. Repérons alors chaque plan réticulaire par sa distance x au plan médian et désignons par 2L l'épaisseur du grain ($ne = 2L$). Appelons φ l'angle de Δ avec H. Cet angle égal à $\pi/2$ dans la partie centrale du grain varie au voisinage des bords en tendant vers φ_0 pour $x = L$ et vers $\pi - \varphi_0$ pour $x = -L$: en outre, φ_0 est d'autant plus petit que H est plus grand. Pour achever de déterminer l'état magnétique du grain, il faut encore connaître les angles ω et $\pi - \omega$ que font avec Δ les moments des plans réticulaires d'espèces A et B : ω est aussi une fonction de x. Par raison de symétrie : $\varphi(x) + \varphi(-x) = \pi$ et $\omega(x) = \omega(-x)$.

Nous nous proposons de calculer ω et φ en fonction de H en supposant que le nombre n des plans soit assez grand pour pouvoir considérer ω et φ comme des fonctions continues de x. Nous supposons en outre que ω est toujours petit.

Mise en équations. — Le moment magnétique M d'un plan réticulaire quelconque est en équilibre sous l'action des couples exercés par le champ extérieur et par les plans réticulaires voisins. Limitons-nous aux actions des plans premiers et seconds voisins et représentons les par des champs moléculaires : nous admettons ainsi qu'un plan de moment $\vec{M}$ exerce sur les deux plans proches voisins un champ moléculaire $-n_1\vec{M}$ et sur les deux plans seconds voisins un champ moléculaire $-n_2\vec{M}$.

Considérons alors cinq plans réticulaires successifs, I, II, III, IV et V, centrés autour du plan III, appartenant par exemple au sous-réseau A. Les angles ψ que font avec H les moments des plans correspondants sont donnés par les développements suivants, en fonction des puissances croissantes de e :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned}
\psi_{\rm I} &= \varphi - 2e\varphi' + 2e^2\varphi'' - \omega + 2\omega' e;\\
\psi_{\rm II} &= \pi + \varphi - e\varphi' + \frac{1}{2}e^2\varphi'' + \omega - \omega' e;\\
\psi_{\rm III} &= \varphi - \omega;\\
\psi_{\rm IV} &= \pi + \varphi + e\varphi' + \frac{1}{2}e^2\varphi'' + \omega + \omega' e;\\
\psi_{\rm V} &= \varphi + 2e\varphi' + 2e^2\varphi'' - \omega - 2\omega' e;
\end{aligned}\right.$$

en désignant par φ', φ'', ω' les dérivées successives de φ et de ω par rapport à x. Nous arrêtons les développements de φ au terme en e^2 et ceux de ω au terme en e parce que $e\varphi'$ est de l'ordre de ω, comme on peut le vérifier *a posteriori*.

Écrivons maintenant que le moment magnétique du plan III est en équilibre, soit

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{MH}\sin(\varphi+\omega) = n_1\mathrm{M}^2[\sin(\psi_{\mathrm{II}}-\psi_{\mathrm{III}})+\sin(\psi_{\mathrm{IV}}-\psi_{\mathrm{III}})] + n_2\mathrm{M}^2[\sin(\psi_{\mathrm{I}}-\psi_{\mathrm{III}})+\sin(\psi_{\mathrm{V}}-\psi_{\mathrm{III}})].$$

En remplaçant les ψ par leurs valeurs tirées de (1) et en développant les sinus en série, on obtient

$$\text{(3)} \qquad n_1\mathrm{M}^2(e^2\varphi''+4\omega)-4n_2\mathrm{M}^2e^2\varphi'' = \mathrm{MH}(\sin\varphi-\omega\cos\varphi).$$

Lorsque le plan central III appartient au sous-réseau B, la nouvelle équation d'équilibre se déduit de la précédente en remplaçant dans (2) ω par $-\omega$ et φ par $\varphi+\pi$, ce qui donne

$$\text{(4)} \qquad n_1\mathrm{M}^2(e^2\varphi''-4\omega)-4n_2\mathrm{M}^2e^2\varphi'' = \mathrm{MH}(-\sin\varphi-\omega\cos\varphi).$$

En additionnant et en retranchant les équations (3) et (4), on obtient les deux nouvelles équations

$$\text{(5)} \qquad \mathrm{H}\sin\varphi = +4n_1\mathrm{M}\omega,$$

$$\text{(6)} \qquad -\mathrm{H}\omega\cos\varphi = (n_1-4n_2)\,\mathrm{M}e^2\varphi'',$$

dont la première n'est autre que la relation classique donnant, en fonction du champ $\mathrm{H}\sin\varphi$ normal à Δ, les déviations $\pm\omega$ par rapport à Δ des aimantations spontanées des deux sous-réseaux. En portant maintenant dans (6) la valeur de ω tirée de (5), on obtient une équation différentielle du second ordre dont φ doit être la solution :

$$\text{(7)} \qquad \varphi''+\frac{\mathrm{H}^2}{4n_1(n_1-4n_2)\,e^2}\cos\varphi\sin\varphi = 0.$$

Conditions aux limites. — Supposons le réseau cristallin coupé fictivement entre les plans réticulaires II et III. La première partie du réseau exerce sur la seconde un couple égal à la somme du couple $-n_1\mathrm{M}^2e\varphi'$ produit par le plan II sur le plan III, du couple $2n_2\mathrm{M}^2e\varphi'$ produit par le plan I sur le plan III et du couple égal au précédent produit par le plan II sur le plan IV, soit finalement un couple total $-(n_1-4n_2)\mathrm{M}^2e\varphi'$, en ne tenant compte que des parties principales. Si nous avions coupé le réseau entre les plans III et IV, intervertissant ainsi l'appartenance aux sous-réseaux des deux plans adjacents à la coupure, nous aurions obtenu exactement le même résultat.

Pour les deux plans réticulaires extrêmes, il faut que le couple total ainsi calculé soit équilibré par le couple $(1/2)\,\vec{\mathrm{M}}\wedge\vec{\mathrm{H}}$ produit par le champ

extérieur sur les extrémités, ce qui donne en désignant par φ_0 la valeur de φ pour $x = \pm L$:

$$(8) \qquad (n_1 - 4n_2)\, M^2 e \varphi'_0 = \frac{1}{2} MH \sin\varphi_0.$$

Le problème posé est ainsi résolu.

Calcul de φ. — Pour simplifier l'écriture posons

$$(9) \qquad \operatorname{tg}^2\theta = \frac{n_1}{n_1 - 4n_2} \quad \text{et} \quad h = \frac{LH}{2n_1 eM},$$

où h est un champ réduit. L'équation (7) s'écrit

$$(10) \qquad \varphi'' + \frac{h^2 \operatorname{tg}^2\theta}{L^2} \sin\varphi \cos\varphi = 0,$$

et s'intègre une première fois après une multiplication par $2\varphi'$:

$$(11) \qquad \varphi'^2 = \frac{h^2 \operatorname{tg}^2\theta}{k^2 L^2}(1 - k^2 \sin^2\varphi),$$

où k est une constante d'intégration. Une deuxième intégration donne

$$(12) \qquad x = \frac{Lk}{h \operatorname{tg}\theta} \int_{\varphi_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}} = \frac{Lk}{h \operatorname{tg}\theta}\left[F\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - F(k, \varphi) \right],$$

où F (k, φ) est une fonction elliptique complète de première espèce, de module k. Pour déterminer k, nous écrivons avec nos nouvelles notations la condition aux limites (8), soit

$$(13) \qquad k \sin\varphi_0 = \cos\theta.$$

D'autre part, pour $x = L$, l'équation (12) donne

$$(14) \qquad \frac{h \operatorname{tg}\theta}{k} = F\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - F(k, \varphi_0).$$

On peut ainsi, s'étant donné une valeur de φ_0, calculer k d'après (13), puis déterminer d'après (14) la valeur correspondante de h.

Lorsque h croît de 0 à $+\infty$, k croît d'une valeur initiale

$$\cos\theta = (n_1 - 4n_2)^{\frac{1}{2}} (2n_1 - 4n_2)^{-\frac{1}{2}}$$

jusqu'à 1 ; en même temps, $\sin\varphi_0$ décroît de 1 jusqu'à $\cos\theta$. La variation de φ avec x est du type $\varphi = \operatorname{sn} ax$ où a est une constante convenable.

Moment magnétique induit. — Le moment magnétique induit dans le grain par le champ H est la somme du moment induit antiferromagnétique m_Q relatif à la masse du grain et du moment m_P des deux extrémités, soit

$$(15) \qquad m_P = 2\frac{M}{2} \cos\varphi_0,$$

$$(16) \qquad m_Q = \int_{-L}^{+L} \frac{H \sin^2\varphi \, dx}{4n_1 e} = \frac{Mk}{\operatorname{tg}\theta} \int_{\varphi_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2\varphi \, d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}},$$

ou encore

(17) $$m_Q = \frac{M}{k \operatorname{tg} \theta}\left[F\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - F(k, \varphi_0) - E\left(k, \frac{\pi}{2}\right) + E(k, \varphi_0)\right],$$

où E est une fonction elliptique complète de deuxième espèce.

En l'absence d'effets de bords, le grain posséderait la susceptibilité antiferromagnétique normale donnée par $S_0 = L/(2\, n_1 e)$.

Maintenant la susceptibilité réelle est la somme des deux susceptibilités $S_P = m_P/H$ et $S_Q = m_Q/H$ qui, pour les petites valeurs de H, s'écrivent

(18) $$S_P/S_0 = \operatorname{tg}^2\theta - \frac{1}{3} h^2 \operatorname{tg}^4\theta\,(1 + 2\operatorname{tg}^2\theta) + \ldots,$$

(19) $$S_Q/S_0 = 1 - \frac{1}{3} h^2 \operatorname{tg}^4\theta + \ldots.$$

Quand h devient très grand, S_P/S_0 tend vers zéro par valeurs décroissantes et S_Q/S_0 tend vers l'unité par valeurs croissantes. Le tableau suivant rassemble quelques valeurs intermédiaires calculées pour $\operatorname{tg}\theta = 1$, c'est-à-dire pour $n_2 = 0$.

h.	k^2.	S_P/S_0.	S_Q/S_0.
0,455	0,587	0,845	0,951
0,700	0,671	0,721	0,915
0,934	0,750	0,618	0,894
1,178	0,821	0,531	0,880
1,453	0,883	0,453	0,874
1,783	0,933	0,382	0,876
2,220	0,970	0,314	0,885
2,935	0,992	0,240	0,905

Nous observons ainsi que S_Q initialement égal à S_0 décroît jusqu'à 0,87 S_0 pour tendre à nouveau vers S_0. Quant à la susceptibilité de surface S_P elle est aussi initialement égale à S_0 (pour $n_2 = 0$) : la susceptibilité initiale totale est donc deux fois plus grande pour les grains que pour la substance massive. Elle peut même être encore beaucoup plus grande quand n_2 n'est pas nul, elle tend vers l'infini quand $4n_2$ tend vers n_1.

Lorsque $4n_2$ est plus grand que n_1, la substance prend la structure hélicoïdale antiferromagnétique décrite par Yoshimori ([2]) et par Herpin et Villain ([3]).

Il est assez curieux de remarquer que la susceptibilité initiale totale $S_P + S_Q$, rapportée à l'unité de masse, ne dépende pas des dimensions des grains, alors que S_Q provient d'un effet de bord. Par contre, le domaine de champ magnétique, à l'intérieur duquel se fait sentir l'augmentation de susceptibilité au-delà de la valeur normale S_0, est inversement proportionnel à l'épaisseur 2L du grain : il est en effet de l'ordre de l'unité de champ réduit, c'est-à-dire de $2n_1 eM/L$. C'est une conséquence du fait que l'aimantation totale supplémentaire, liée à l'existence de la susceptibilité superficielle S_Q, est égale à M cos θ et est indépendant de l'épaisseur 2L du grain.

A cette exaltation de susceptibilité qui apparaît ainsi dans certains grains très fins antiferromagnétiques, nous proposons de donner le nom de *superantiferromagnétisme*. En concurrence avec le superparamagnétisme décrit dans des Notes antérieures (1) ce nouveau processus doit permettre d'interpréter les propriétés magnétiques remarquables des grains très fins de NiO, Fe_2O_3 α, Cr_2O_3, etc. récemment mises en évidence par différents auteurs (4).

Des phénomènes du même genre doivent se produire dans les substances antiferromagnétiques massives possédant des dislocations : un anneau de dislocations doit se comporter d'une manière analogue à celle du plan réticulaire superficiel d'un grain.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4075 et 253, 1961, p. 9.

(2) A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. (Japan)*, 14, 1959, p. 807.

(3) Herpin, Mériel et Villain, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1334; Herpin et Mériel, *Ibid.*, 250, 1960, p. 1450.

(4) J. T. Richardson et W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1289; J. C. Creer, J. Cohen et K. Gopal Srivastava (Communications personnelles).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les nombres ordinaux et nommables.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une définition des nombres ordinaux et nommables, suivant l'idée de M. W. Sierpiński sur les cribles. Discussion de la structure de ces nombres ordinaux. Définition des êtres mathématiques qui sont nommables transfiniment.

26. MM. A. Church et S. C. Kleene ont défini les nombres ordinaux et constructifs au point de vue de la théorie des fonctions récursives ([1]). Le domaine de ces nombres ordinaux est assez étroit et, pour discuter les notions transfinies dans une hyper-analyse relative ([2]), il faut redéfinir les nombres ordinaux et nommables. Le but de cette Note est de définir ces nombres ordinaux et d'en discuter quelques propriétés.

27. Étant donné une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, nous prenons l'ensemble ramifié $H^{(\alpha)}$ du type α. Pour deux éléments $r = r_{a_1 a_2 \ldots a_N}$ et $r' = r_{b_1 b_2 \ldots b_{N'}}$ de $H^{(\alpha)}$, si l'on a $N \leqq N'$ et $a_k = b_k$ $(k = 1, 2, \ldots, N)$, on pose $r \succeq r'$ ou bien $r' \preceq r$. Dès lors, d'après la définition, $H^{(\alpha)}$ est ordonné partiellement.

Soit E un sous-ensemble de $H^{(\alpha)}$. Quand un élément r de E remplit la condition : quel que soit l'élément r' de E, $r \preceq r'$ (ou bien $r' \preceq r$) entraîne $r' = r$, il est appelé *élément maximal* (ou bien *minimal*) de E. Quand E contient seulement un élément maximal, on dit qu'il est *simple*. Pour un élément quelconque r de E, nous désignons par $E^{[r]}$ l'ensemble de tous les éléments r' de E tels qu'on ait $r' \preceq r$ et nous posons $E^{\{r\}} = E^{[r]} - \{r\}$.

28. Maintenant, étant donnés un élément α de $\rho(\mathfrak{H})$ et un nombre naturel n, nous désignons par $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$ la famille des sous-ensembles de $H^{(\alpha)}$ tels qu'on ait :

1° Pour chaque élément r de $H^{(\alpha)}$, $\{r\}$ appartient à $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$; 2° Supposons qu'un sous-ensemble E nommable $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ de $H^{(\alpha)}$ remplit les conditions : (i) E est simple; (ii) pour tout élément maximal r' de $E^{\{r\}}$, où r est l'élément maximal de E, on a $E^{[r']} \in O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$. Alors, on a $E \in O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$.

Dès lors, nous appelons tout élément de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$ un *nombre ordinal* et *nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

On peut définir une relation binaire $<_{\alpha,n}$ comme il suit : 1° Pour un élément E de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$ et un élément maximal r' de $E^{\{r\}}$, où r est l'élément

maximal de E, on a $E^{[r']} <_{\alpha,n} E$; 2° Si l'on a $E_{k-1} <_{\alpha,n} E_k$ ($k = 1, 2, \ldots, N$) pour les éléments E_k ($k = 0, 1, 2, \ldots, N$) de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, on a $E_0 <_{\alpha,n} E_N$.

D'où, 1° Il n'existe aucun élément E de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$ tel que $E <_{\alpha,n} E$; 2° $E <_{\alpha,n} F$ n'entraîne pas $F <_{\alpha,n} E$; 3° Soit $f(x)$ une application définie sur $\mathfrak{N}_0$ et dont le contre-domaine soit contenu $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$. Quand elle remplit les conditions : (i) $f(O)$ est un élément donné de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$; (ii) pour tout élément x de $\mathfrak{N}_0$, si $f(x)$ n'est pas de la forme $\{r\}$, on a $f(x+1) <_{\alpha,n} f(x)$. Alors, il existe un élément x_0 de $\mathfrak{N}$ tel que $f(x_0)$ soit de la forme $\{r\}$.

Par suite, on peut définir une application $\tau(E)$ telle que : 1° son domaine est $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$; 2° ses valeurs sont les nombres ordinaux cantoriens; 3° si l'on a $E = \{r\}$, on a $\tau(E) = 0$; 4° si E contient au moins deux éléments, on a $\tau(E) = \text{borne sup}(\tau(E^{[r']}) + 1)$, où r' parcourt tous les éléments de $E^{\{r\}}$ tels que $E = E^{[r]}$. Dès lors, si l'on pose $\Omega_n^{(\alpha)} = \underset{E \in O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})}{\text{borne sup}}\, \tau(E)$, le contre-domaine de $\tau(E)$ est l'ensemble de tous les nombres ordinaux ξ tels que $\xi < \Omega_n^{(\alpha)}$.

De même, on a le

Lemme 1. — *Pour chaque élément* E *de* $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, *l'ensemble de tous les nombres ordinaux* $\tau(E^{[r]})$, *où* $r \in E$, *consiste en les nombres ordinaux* ξ *tels qu'on ait* $\xi \leqq \tau(E)$.

29. Nous pouvons définir une autre relation $\leqq_0$ comme il suit : Pour deux éléments E et F de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, s'il existe une application $g(r)$ telle que : 1° son domaine soit E; 2° son contre-domaine soit contenu dans F; 3° pour deux éléments r et r' de E tels qu'on ait $r \prec r'$, on a $g(r) \prec g(r')$, nous posons $E \leqq_0 F$. Dès lors, on a le

Théorème 1. — *Pour deux éléments* E *et* F *de* $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, *si l'on a* $E \leqq_0 F$, *on a* $\tau(E) \leqq \tau(F)$ *et inversement.*

30. Maintenant, pour discuter le domaine $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, nous considérons une généralisation de la notion de M. W. Sierpiński sur les cribles ([3]). Soit Z un ensemble nommable $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ contenu dans $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus U_{H^{(\alpha)}}(y)$. Alors, pour chaque point $x = \langle x_1, x_2, \ldots, x_p \rangle$, on a $Z^{(x)} \leqq H^{(\alpha)}$, et donc, on peut distinguer les cas suivants sur Z, c'est-à-dire : 1° $Z^{(x)} = 0$ ou bien, pour chaque élément r de $Z^{(x)}$, on a $Z^{(x)[r]} \in O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$; 2° il existe un élément r de $Z^{(x)}$ tel que $Z^{(x)[r]}$ n'appartient pas à $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$.

Dès lors, on peut définir l'ensemble de tous les points x tels que $Z^{(x)}$ appartiennent au cas 2°. Il est désigné par $\Gamma(Z)$ et appelé l'*ensemble criblé* par Z. Encore, Z est appelé un *crible de M. W. Sierpiński*. Dès lors, on a le

Théorème 2. — *Si l'on a* $\alpha > 2$, *l'ensemble criblé* $\Gamma(Z)$, *où* Z *est nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *est aussi nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Corollaire 1. — *Si l'on a* $\alpha > 2$, *l'ensemble de tous les points* x *tel que* $Z^{(x)} \in O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{S})$, *où* Z *est nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *est aussi nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$,

et par suite, on a le

THÉORÈME 3. — *Si l'on a* $\alpha > 2$, *on a* $\Omega_n^{(\alpha)} < \Omega_{n+1}^{(\alpha)}$ $(n = 1, 2, \ldots)$.

31. Maintenant, nous considérons les procédés transfinis sur les opérations données et pour cela, nous définirons une généralisation du crible de H. Lebesgue (4). Prenons d'abord le

LEMME 2. — *Il existe une application* $\nu(x)$ *nommable* $(\mathrm{P}^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, *définie sur* $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, *biunivoque et dont le contre-domaine est* $\mathrm{H}^{(\alpha)}$.

Nous désignons par $\mathfrak{C}^{(\alpha+1)}$ l'ensemble de toutes les fonctionnelles définies sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, dont les valeurs sont 0 ou bien 1. Encore, supposons que $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ soit l'ensemble de toutes les fonctionnelles sur $\mathfrak{H}^{(\alpha)}$. Alors, l'ensemble $\mathfrak{L}^{(\alpha+1)}$ de tous les éléments $\langle x, \nu(y) \rangle$, tels qu'on ait $x \in \mathfrak{C}^{(\alpha+1}$, $y \in \mathfrak{R}^{(\alpha)}$ et $(y, x) = 1$ est appelé le *crible de H. Lebesgue* et du *type* α. Dès lors, on a le

THÉORÈME 4. — *Si l'on a* $\alpha > 2$, *l'ensemble* $\mathrm{M}^{(\alpha+1)}$ *de tous les points* x *de* $\mathfrak{C}^{(\alpha+1)}$, *tels qu'on ait* $\mathfrak{L}^{(\alpha+1)(x)} \in \mathrm{O}_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$, *est nommable* $(\mathrm{P}^{(\alpha+1)}{}_1^1, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

32. Pour chaque élément x de $\mathrm{M}^{(\alpha+1)}$, nous désignons par $m(x)$ l'élément maximal de $\mathfrak{L}^{(\alpha+1)(x)}$, et posons $\nu(x, y) = r_{a_1 a_2 \ldots a_p b_1 b_2 \ldots b_p}$, où $m(x) = r_{a_1 a_2 \ldots a_p}$ et $r(y) = r_{b_1 b_2 \ldots b_q}$. Alors, étant donné un élément y de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, nous pouvons définir de façon précise un élément $x^{[y]}$ de $\mathrm{M}^{(\alpha+1)}$ de manière que

$$\mathfrak{L}^{(\alpha+1)(x)[\nu(xy)]} = \mathfrak{L}^{(\alpha+1(x[y])}.$$

Étant donné deux éléments y et z de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ et $\mathfrak{C}^{(\alpha+1)}$ respectivement, nous définirons un élément $\mathrm{Z}_{[y]}$ de $\mathfrak{C}^{(\alpha+1)}$ de manière que

$$(w, \mathrm{Z}_{[y]}) = (\theta^{-1}\varphi^2(\theta(y), \theta(w)), z),$$

où w est une variable sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$.

Dès lors, suivant l'idée de M. C. Kuratowski sur l'induction transfinie (5), on peut définir les procédés transfinis sur les opérations données, d'où les êtres nommables $(\mathrm{P}^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ transfiniment.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 51.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 91, 1959.

(3) *J. Math. pures et appl.*, 9e série, 2, 1923.

(4) *J. Math. pures et appl.*, 6e série, 1, 1905.

(5) *Fund. Math.*, 27, 1936.

(*Mathematical Institute, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Sur une formulation nouvelle de la loi de distribution universelle des vitesses dans la couche limite turbulente d'une plaque plane lisse.* Note (*) de M. **Henri Mouton**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En vue de l'étude expérimentale de la convection forcée de la chaleur sur une plaque plane placée dans un écoulement sans gradient de pression nous avons d'abord effectué une exploration de la couche limite dynamique qui nous a conduit à une loi de distribution des vitesses s'exprimant à l'aide du paramètre $\eta = y/x$ (y, distance à la paroi; x, abscisse prise à partir d'une origine fictive).

La plaque plane étudiée est constituée d'une feuille de « Dilecto » de 10 mm d'épaisseur, de 600 mm de largeur et de 800 mm de longueur. Elle constitue le plan médian d'un canal à section constante de 550 mm de largeur et de 310 mm de hauteur. La plaque est prolongée vers l'amont par un bord d'attaque à section elliptique et vers l'aval par une plaque de bois de même épaisseur et de longueur 1 m.

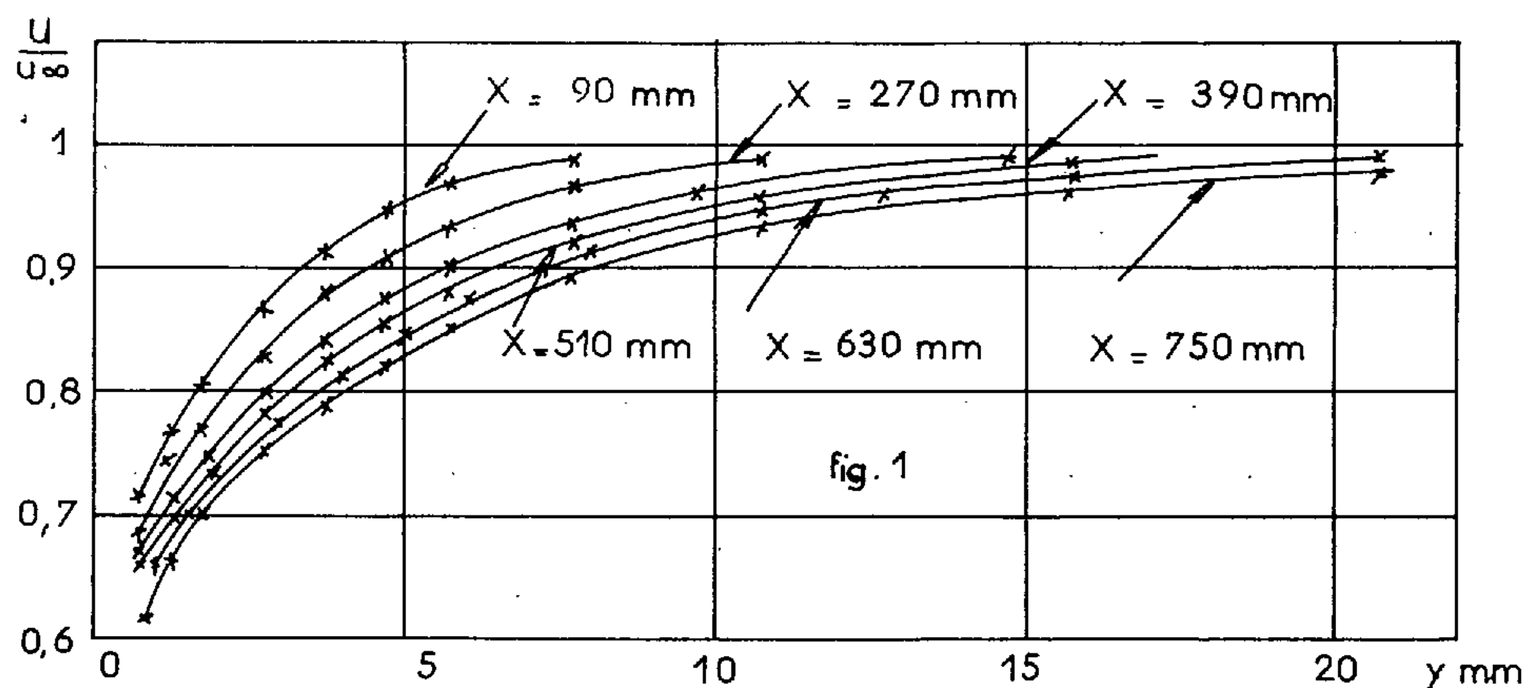


fig. 1

Au cours d'expériences de mise au point nous avons constaté que l'écoulement sur une grande partie de la zone de mesure correspondait au régime de transition. Pour obtenir l'apparition rapide du régime turbulent le bord d'attaque a été recouvert de papier émeri. L'air qui baigne la plaque est aspiré dans l'atmosphère à travers un convergent de type classique. Une étanchéité parfaite est assurée à la jonction des parois latérales du canal et de la plaque.

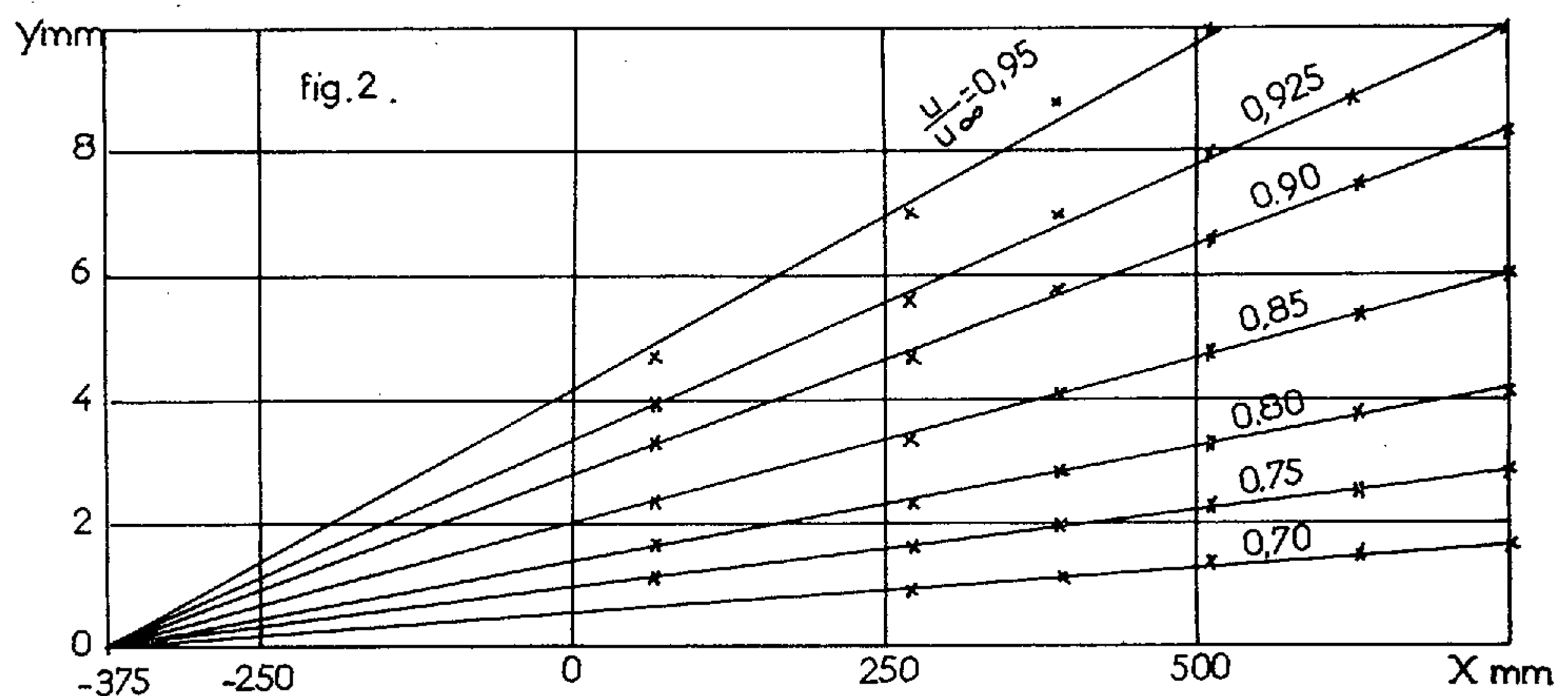
Nous avons vérifié que les écoulements baignant chaque face de la plaque sont symétriques, monodimensionnels et ne présentent pas de gradient longitudinal de pression dans la zone d'étude.

Nous avons effectué des mesures de la vitesse locale u dans la couche limite, à des distances variant de 90 à 750 mm du début de la plaque et pour des vitesses u_∞ de l'écoulement au loin comprises entre 10 et 37,5 m/s.

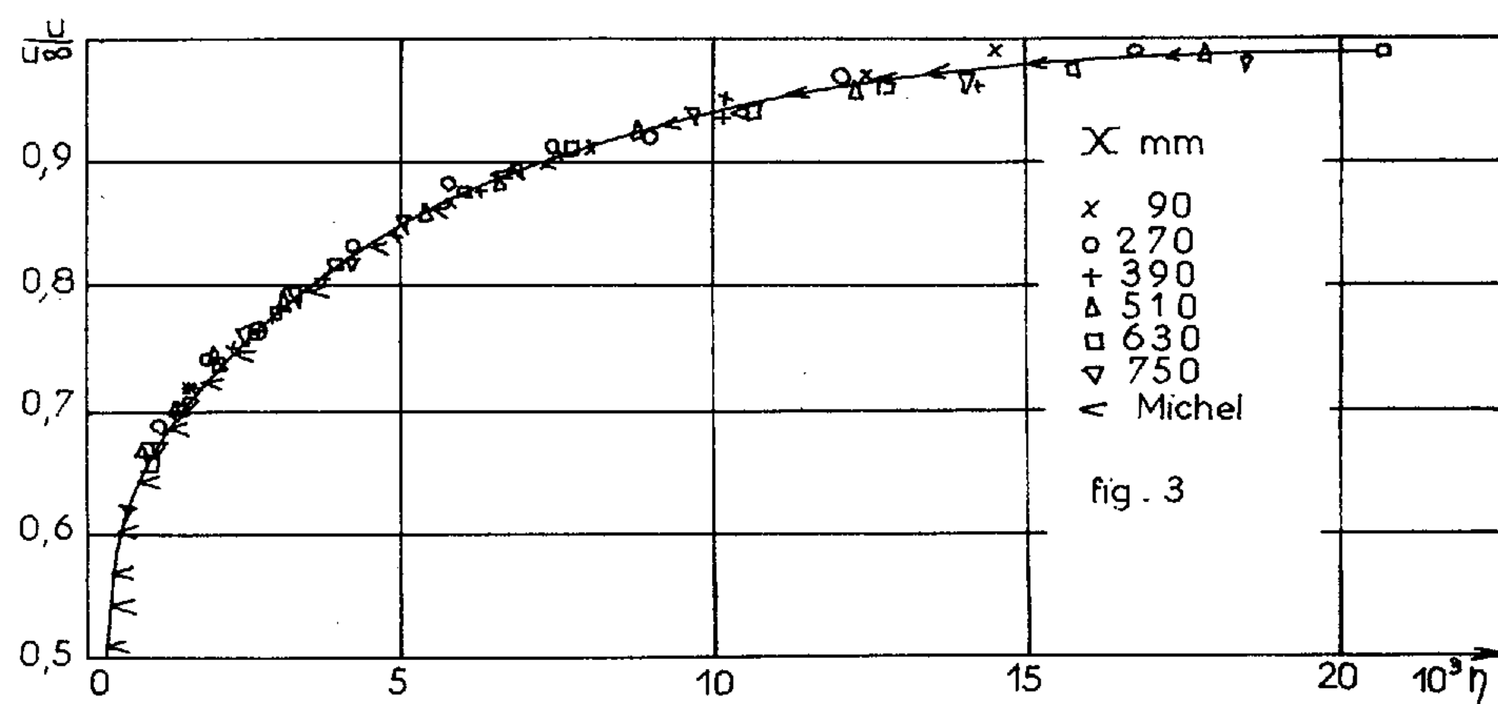
Il ressort de nos mesures qu'en un point déterminé de l'écoulement u/u_∞ conserve une valeur constante indépendante de u_∞.

La figure 1 donnant u/u_∞ en fonction de y groupe les résultats obtenus pour six abscisses différentes.

Sur la figure 2 nous avons tracé les courbes du plan xy sur lesquelles le rapport u/u_∞ conserve une même valeur; les points expérimentaux se placent avec une excellente approximation sur un faisceau de droites se



coupant en un point de l'axe des X situé à 375 mm en amont du début de la plaque. Si l'on substitue à l'abscisse effective X de la section de mesure l'abscisse x comptée à partir de ce point que nous appellerons



origine fictive de la couche limite, on déduit de ce résultat que la loi de distribution des vitesses ne dépend que de la variable $\eta = y/x$, ce qui permet d'écrire

$$\frac{u}{u_\infty} = f(\eta). \tag{1}$$

La figure 3 donne la courbe universelle de distribution des vitesses $u/u_\infty = f(\eta)$ fournie par nos expériences. Les résultats donnés par différents auteurs [(1) à (4)] se placent avec une excellente approxi-

mation sur cette courbe à condition de choisir une origine fictive de couche limite différente pour chaque montage utilisé. Sur la figure 3 nous avons porté des résultats correspondant aux expériences de Michel (1).

Les lois empiriques universelles généralement utilisées pour représenter les distributions des vitesses dans la couche limite turbulente sont de la forme $u/u_\infty = f(y/\delta^*)$ ou $u/u_\infty = f(y/\theta)$, δ^* et θ étant respectivement les épaisseurs de déplacement et de quantité de mouvement.

u/u_∞ n'étant fonction d'après notre étude que de $\eta = y/x$ nous pouvons écrire

$$\delta^* = x\int_0^\infty [1-f(\eta)]\,d\eta, \qquad \theta = x\int_0^\infty f(\eta)[1-f(\eta)]\,d\eta,$$

soit

(2) $$\delta^* = K_1 x,$$

(3) $$\theta = K_2 x;$$

K_1 et K_2 étant des constantes universelles.

Dans ces conditions, y/δ^* et y/θ restent proportionnels à y/x et les distributions universelles empiriques généralement utilisées se déduisent immédiatement de la distribution universelle que nous proposons.

Remarquons enfin que la variable $\eta = y/x$ a déjà été utilisée dans l'étude des enroulements tourbillonnaires sur plaque plane.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) R. Michel, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 252, 1951.

(2) G. Brunello, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 332, 1957.

(3) I. Nikuradse, *G. R. A.*, n° 644, 1944.

(4) R. A. Seban et D. L. Doughty, *Trans. A. S. M. E.*, 78, n° 1, 1956, p. 217.

ONDES DE CHOC. — *Conductivités électriques d'air ionisé par ondes de choc.* Note (*) de M. **Pierre Valentin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne les résultats de mesures, à l'aide d'électrodes, de conductivité d'air ionisé par une onde de choc dans un tube de choc. Pour les basses et hautes vitesses de l'onde, on obtient deux formes bien distinctes du profil des conductivités derrière l'onde. On compare ensuite les conductivités mesurées aux valeurs théoriques.

On utilise un tube de choc, de section carrée 60 × 60 mm, dont la chambre basse pression contient de l'air sous une pression initiale de 1 mm Hg.

La mesure des conductivités s'effectue à l'aide d'électrodes. On trouvera la description du dispositif expérimental dans une précédente Note [1]. La figure 1 en rappelle le schéma de principe.

Lors de ces mesures, le rapport X/p, entre le champ électrique, entre les électrodes et la pression derrière l'onde est compris entre 0,003 et 0,03 $V.cm^{-1}.mm^{-1}$Hg, et les conductivités mesurées sont trouvées, aux erreurs d'expériences près, indépendantes de ce rapport.

L'oscillogramme I de la figure 2, obtenu à l'aide d'électrodes larges (disques plans de 15 mm de diamètre), montre que la tension $V'(t)$ entre les électrodes, et par conséquent la conductivité, est constante pour toute la zone chaude qui suit l'onde. Il apparaît donc que les équilibres chimique et thermodynamique y sont réalisés.

Une étude plus fine du front d'onde montre deux formes bien distinctes du profil des conductivités suivant les vitesses de l'onde. On observe en

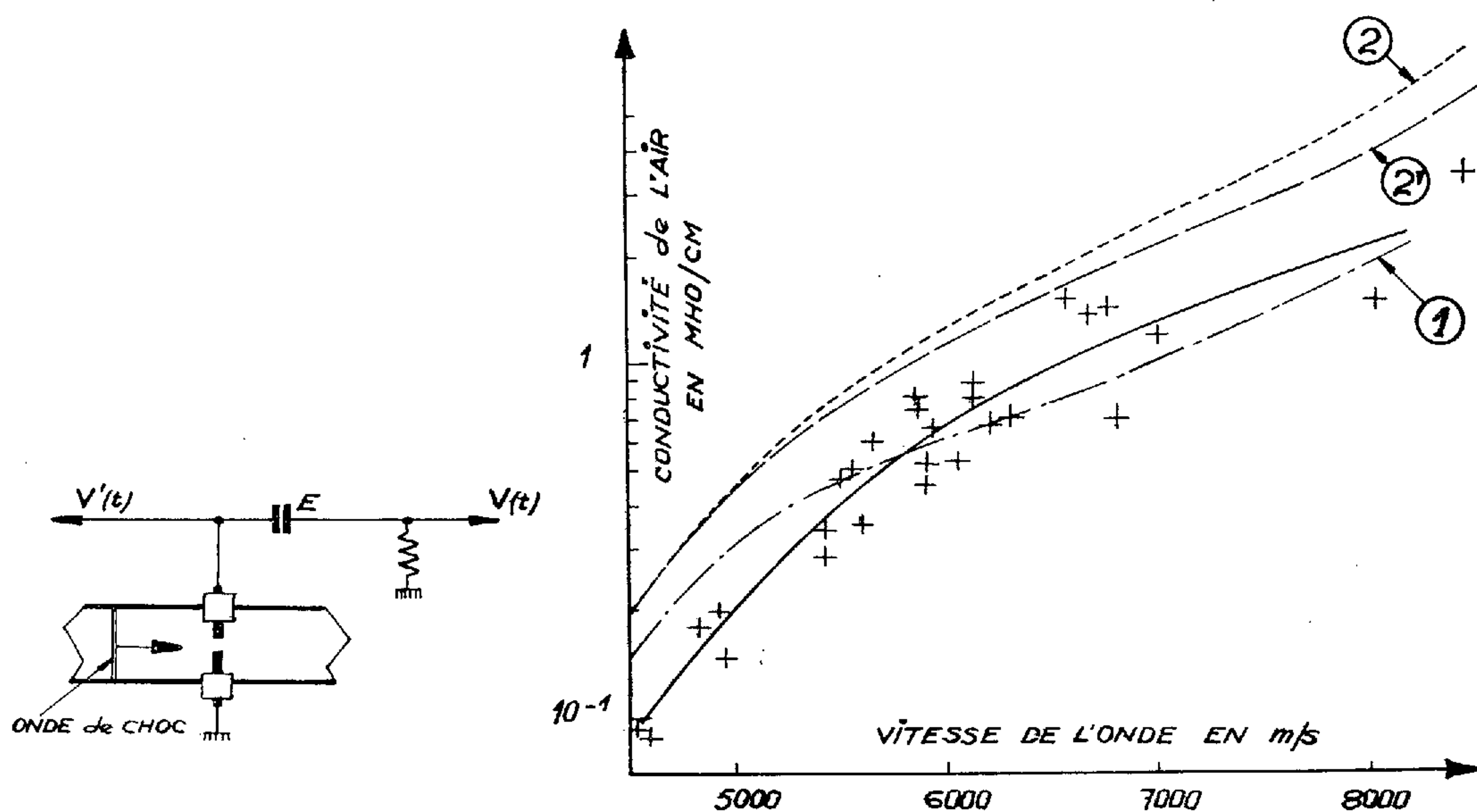


Fig. 1.

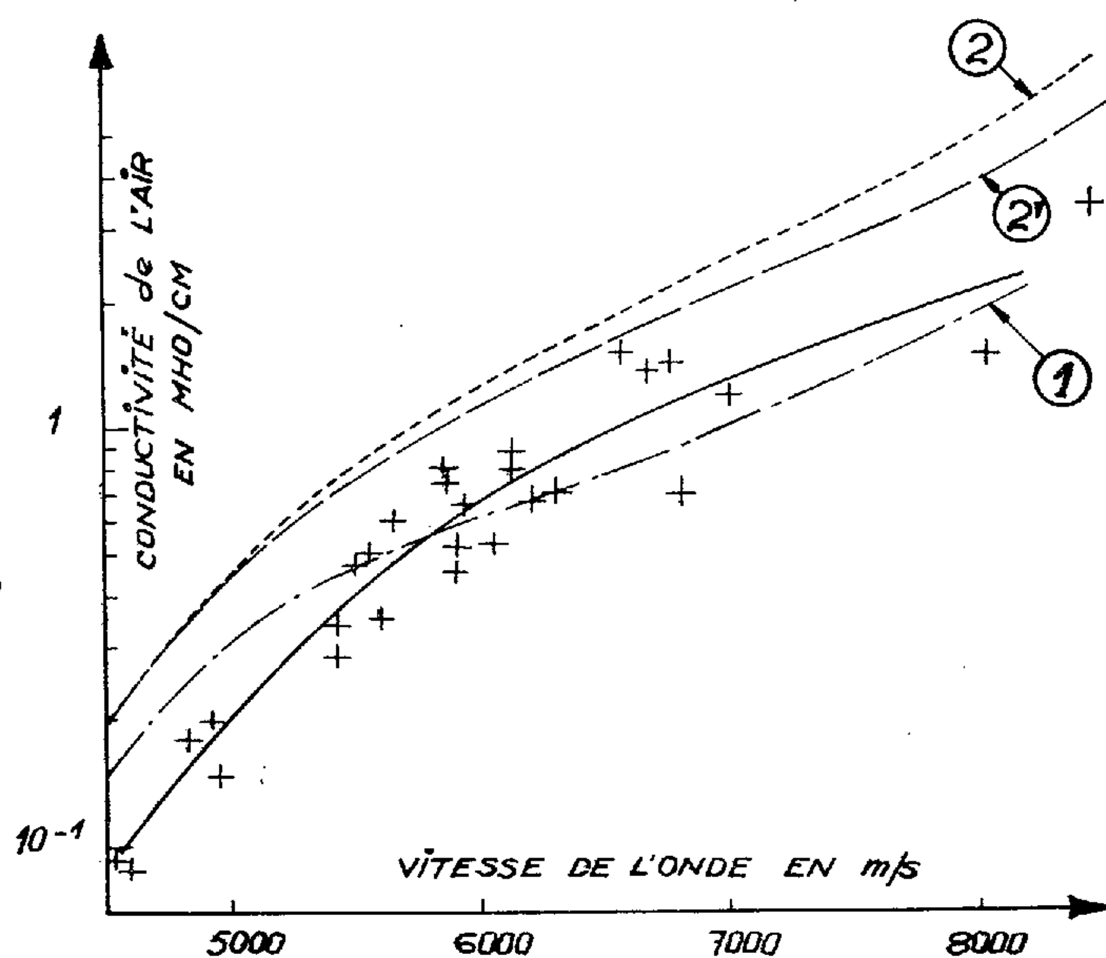


Fig. 3.

effet : pour les basses vitesses (oscillogramme II), une montée à peu près régulière de la conductivité, durant une dizaine de microsecondes, avant le palier et, à l'opposé, pour les plus grandes vitesses, un pic de l'ordre de la microseconde avant l'équilibre, (oscillogramme III).

Ces résultats sont absolument semblables à ceux obtenus par voie spectroscopique par Keck et al. ([2]), qui ont montré en particulier que le pic précédent est dû à un excès d'électrons fournis par N_2^+.

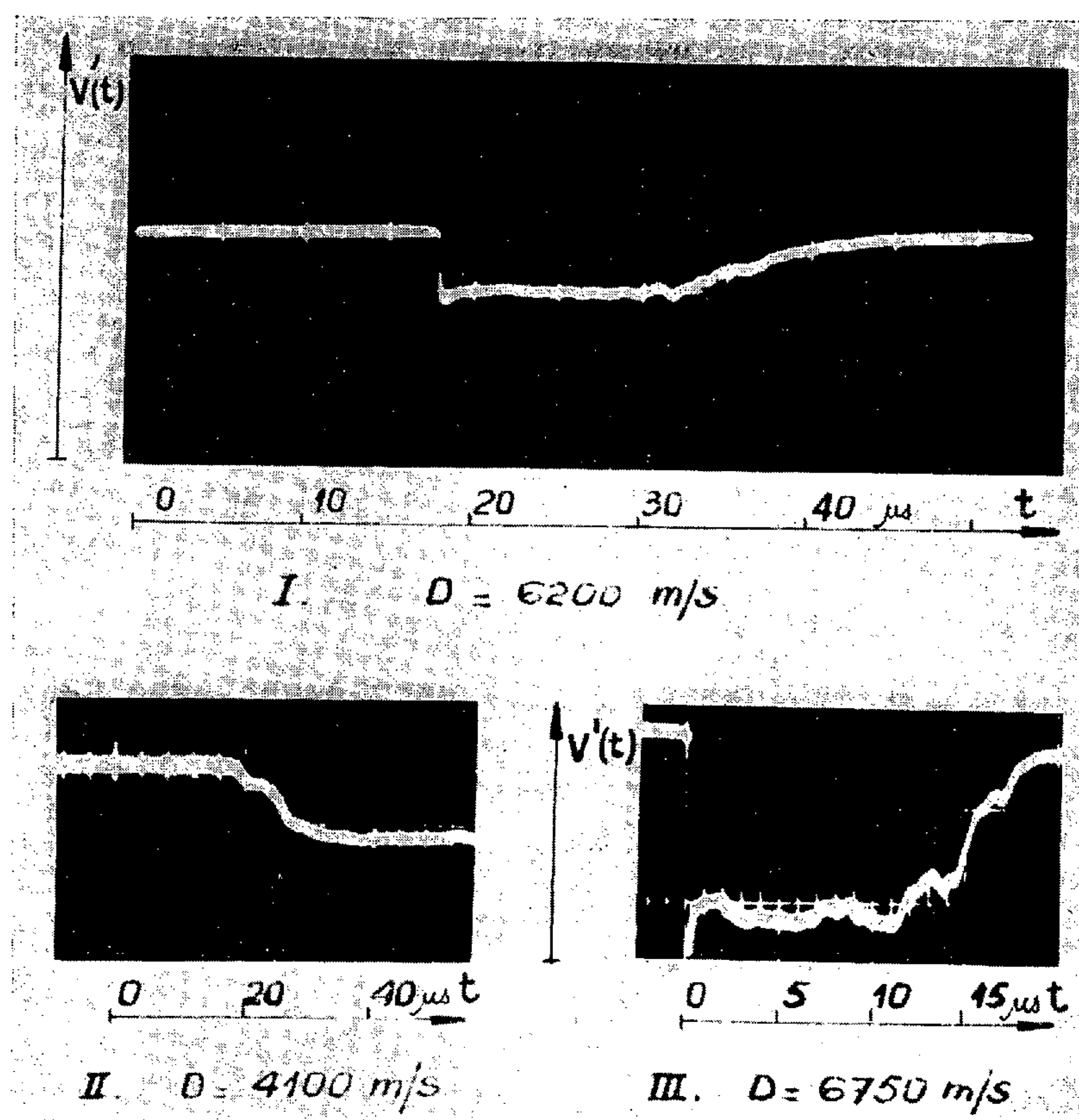


Fig. 2.

L'emploi d'électrodes fines peut donc conduire à des mesures faciles de temps de relaxation et notamment, dans le cas présent, à l'étude de la cinétique de formation de NO et de la relaxation vibrationnelle de N_2, principales causes du déséquilibre.

Enfin, la figure 3 montre les résultats de nos mesures de conductivité de l'air, à l'équilibre, dans le domaine de vitesses de l'onde : 4 500 m/s $<$ D $<$ 8 500 m/s.

La courbe expérimentale y est comparée à deux courbes théoriques calculées de la façon suivante : On utilise l'expression de la conductivité

d'un gaz faiblement ionisé, établie par Chapman et Cowling :

$$\sigma_{\text{n.é.s.}} = 0,532 \frac{n_e e^2}{(m_e k \mathrm{T})^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\sum n_i \mathrm{Q}_i} \qquad (1)$$

n_e, nombre d'électrons par unité de volume; e et m_e, charge et masse électroniques; n_i, nombre de particules i par unité de volume; Q_i, section efficace de la particule i.

La composition de l'air, derrière l'onde, est déterminée suivant le principe de calcul de Thouvenin ([3]).

Les sections efficaces de N_2, O_2 et NO sont bien connues, les résultats expérimentaux étant suffisamment nombreux ([4]), ([5]).

Par contre, pour les sections efficaces des atomes N et O, on ne dispose pratiquement que de résultats théoriques. Suivant qu'on utilise pour O et N les valeurs calculées par Yamanouchi ([6]) ou celles calculées par Hammerling et al. ([7]), on obtient la courbe 1 ou la courbe 2.

Enfin, la courbe 2′ est déduite de la courbe 2 en introduisant les « sections efficaces des ions ». Suivant une approximation de Kantrowitz, on assimile les ions à des particules neutres de sections efficaces :

$$\mathrm{Q}_{\text{ion}} = 8,1 \bar{p}_0^2 \operatorname{Log} \frac{h}{\bar{p}_0}, \qquad (2)$$

où $\bar{p}_0$ est le paramètre d'impact critique moyen, et h la longueur d'atténuation de Debye.

Cette relation résulte de la comparaison de l'équation (1) et de l'expression de la conductivité d'un gaz totalement ionisé, établie par Spitzer et Härm.

On constatera que la courbe expérimentale présente une forme tout à fait comparable à celle de la courbe 2.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) P. Valentin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 237.

(2) J. Keck, J. Camm, B. Kivel et T. Wentink, *Ann. der Phys.*, n° 7, 1959, p. 1.

(3) J. Thouvenin, Communication *Colloque international sur les Ondes de détonation*, 1961 (sous presse).

(4) H. Massey et E. Burhop, *Electronic and ionic impact phenomena*, Oxford University Press, New-York, 1952.

(5) Crompton, Huxley et Sutton, *Proc. Roy. Soc.*, A, 218, 1953, p. 507.

(6) T. Yamanouchi, *Progr. Theoret. Phys.*, 11, 1947, p. 33.

(7) P. Hammerling, W. Shine et B. Kivel, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 760.

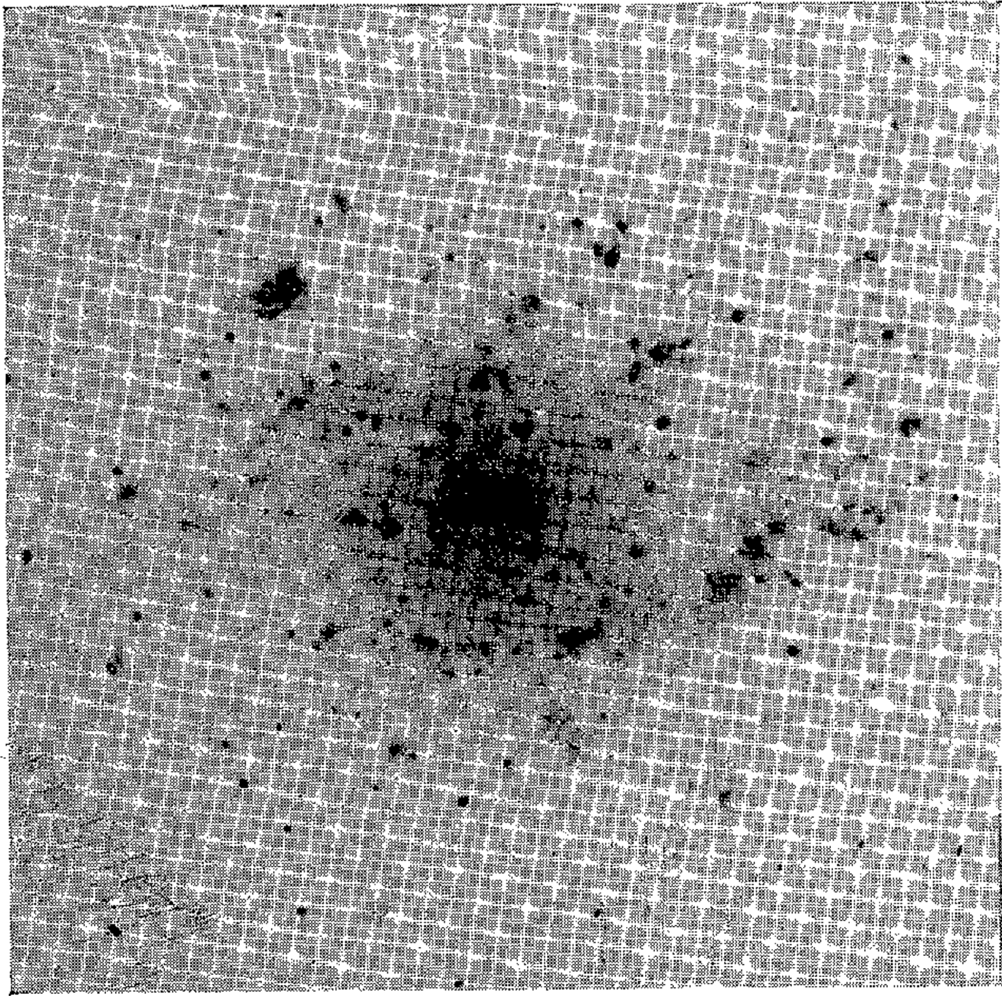
ASTROPHYSIQUE. — *Détection de nouveaux nuages d'hydrogène ionisé dans les galaxies.* Note (*) de MM. **Georges Courtès** et **Paul Cruvellier**, présentée par M. André Danjon.

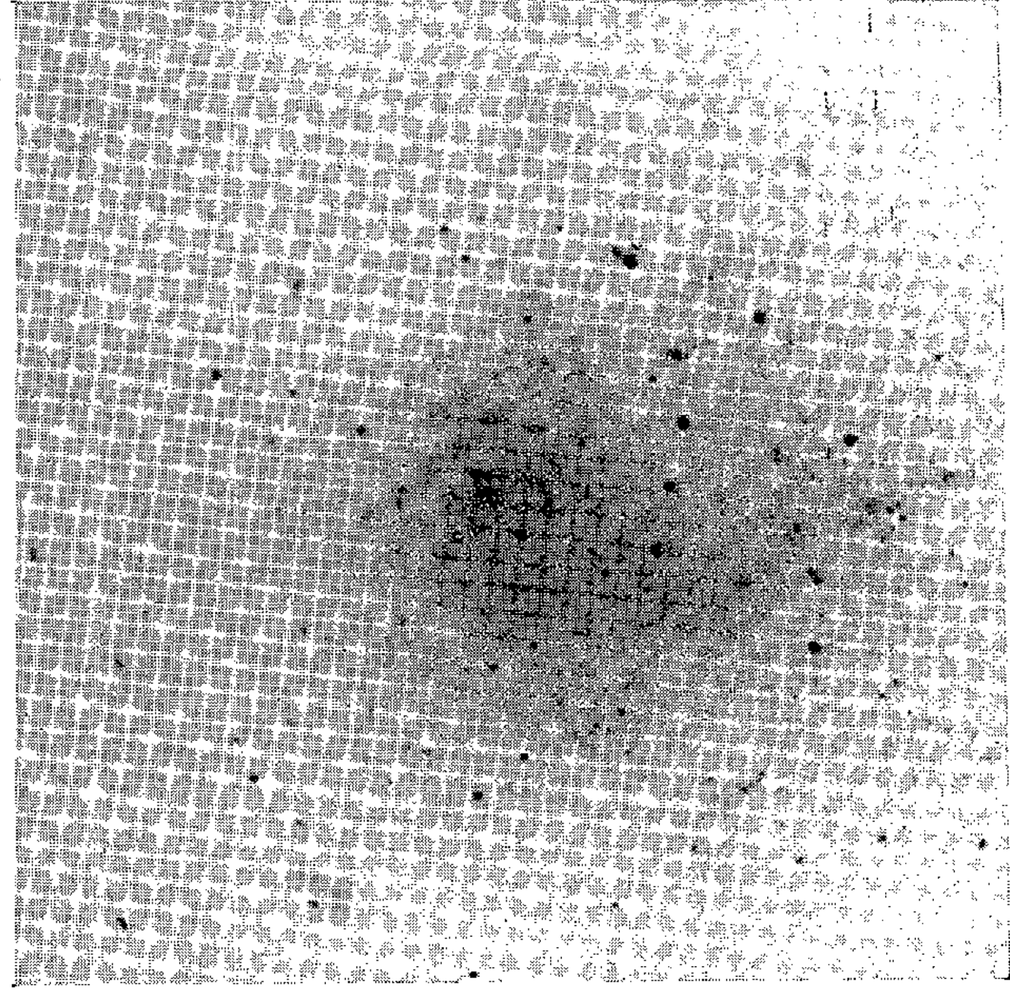
La photographie en lumière H_α a révélé des nuages d'hydrogène ionisés (région H II) d'un caractère tout à fait nouveau dans les galaxies suivantes : M. 33, régions H II très étendues, très proches du noyau central; N. G. C. 4258, régions H II très étendues sans relation avec les bras spiraux; M. 101, régions H II d'allure radiale et nombreuses régions H II classiques; N. G. C. 4565, régions H II situées à l'extérieur du plan galactique.

La répartition des gaz et des poussières interstellaires dans les galaxies a une importance fondamentale pour l'étude de leur structure et de leur évolution. On sait que les bras spiraux définis par les bandes de nuages absorbants, par les séries de régions d'émission et les étoiles de population I qui les accompagnent ne correspondent que grossièrement aux bras spiraux définis par les étoiles de population II. On sait d'autre part, qu'en dehors des phénomènes d'émission qu'on observe dans le noyau de certaines galaxies [émission du type nébuleuses planétaires où les raies de l'hydrogène sont parfois extrêmement élargies (Seyfert)], les régions H II n'apparaissent que relativement loin du noyau (3 kpc) et qu'elles se répartissent le long des bras spiraux du côté externe aux régions d'absorption. D'autre part, les régions d'émission sont situées très près du plan galactique de la galaxie dont elles font partie ([1]), ([2]).

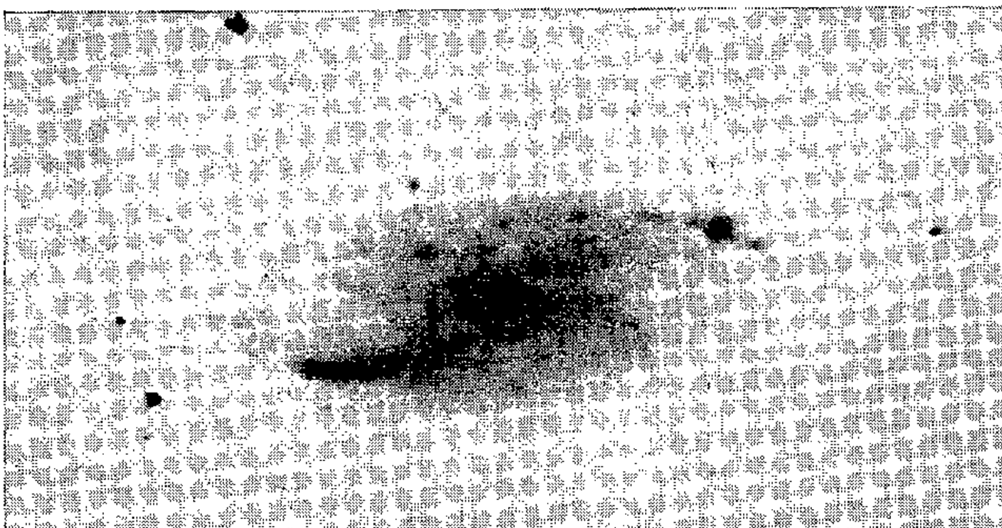
Les recherches que nous avons faites sur quelques galaxies proches ont mis en évidence des phénomènes nouveaux qui s'éloignent sensiblement de ces conclusions générales. La méthode photographique habituellement utilisée consiste à prendre les clichés à travers un filtre coloré de 250 Å de bande passante, centré sur H_α, placé au voisinage immédiat du foyer Newton du télescope. Dans ce cas, l'ouverture numérique n'est que $K = 5$. Les poses ne peuvent excéder 4 ou 5 h en raison des difficultés de guidage et des variations de la qualité des images dans le courant de la nuit, dues tant aux conditions atmosphériques qu'instrumentales. D'ailleurs, au-delà de ce temps de pose, la lumière du spectre continu transmise par le filtre de 250 Å de bande passante, voile le fond de plaque et le contraste entre les nuages d'émission et le fond du ciel n'augmente plus. Grâce à la méthode d'observation décrite dans nos précédentes publications ([3]), et à un dispositif optique, le réducteur focal, qui diminue l'ouverture numérique, nous avons photographié ces astres à travers un filtre interférentiel de 60 Å de bande passante centré sur H_α. Cette ouverture numérique est $K' = 0{,}95$ dans les observations qui font l'objet de cette note.

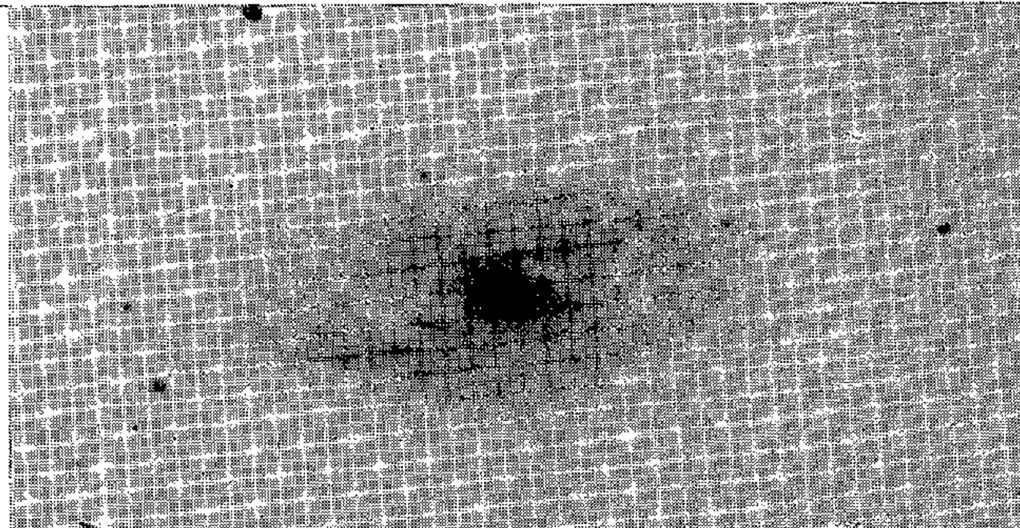
La bande passante est ainsi quatre à cinq fois plus étroite. Si l'ouverture numérique $K = 5$ n'avait pas été modifiée, la durée de pose aurait pu être augmentée dans un rapport du même ordre avant que le fond du



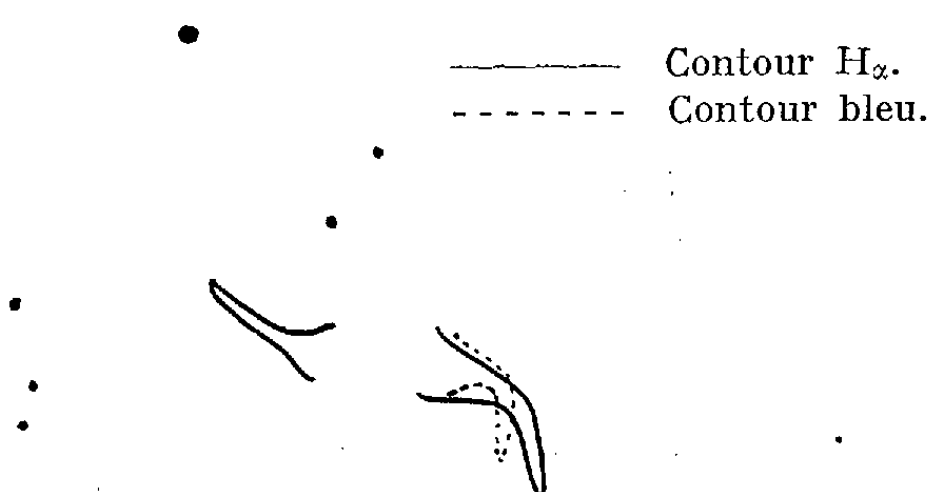


N. G. C. 598. M. 33. Sc.

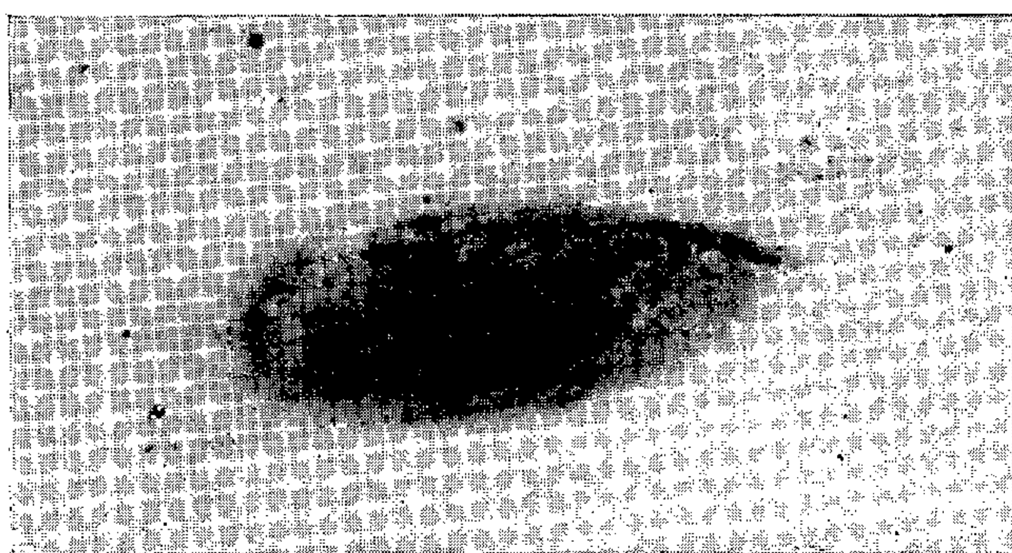




N. G. C. 4258. Sb.



Le dessin montre que la bande en émission ne correspond pas au détail de structure du cliché en lumière bleue auquel on serait tenté de l'assimiler.

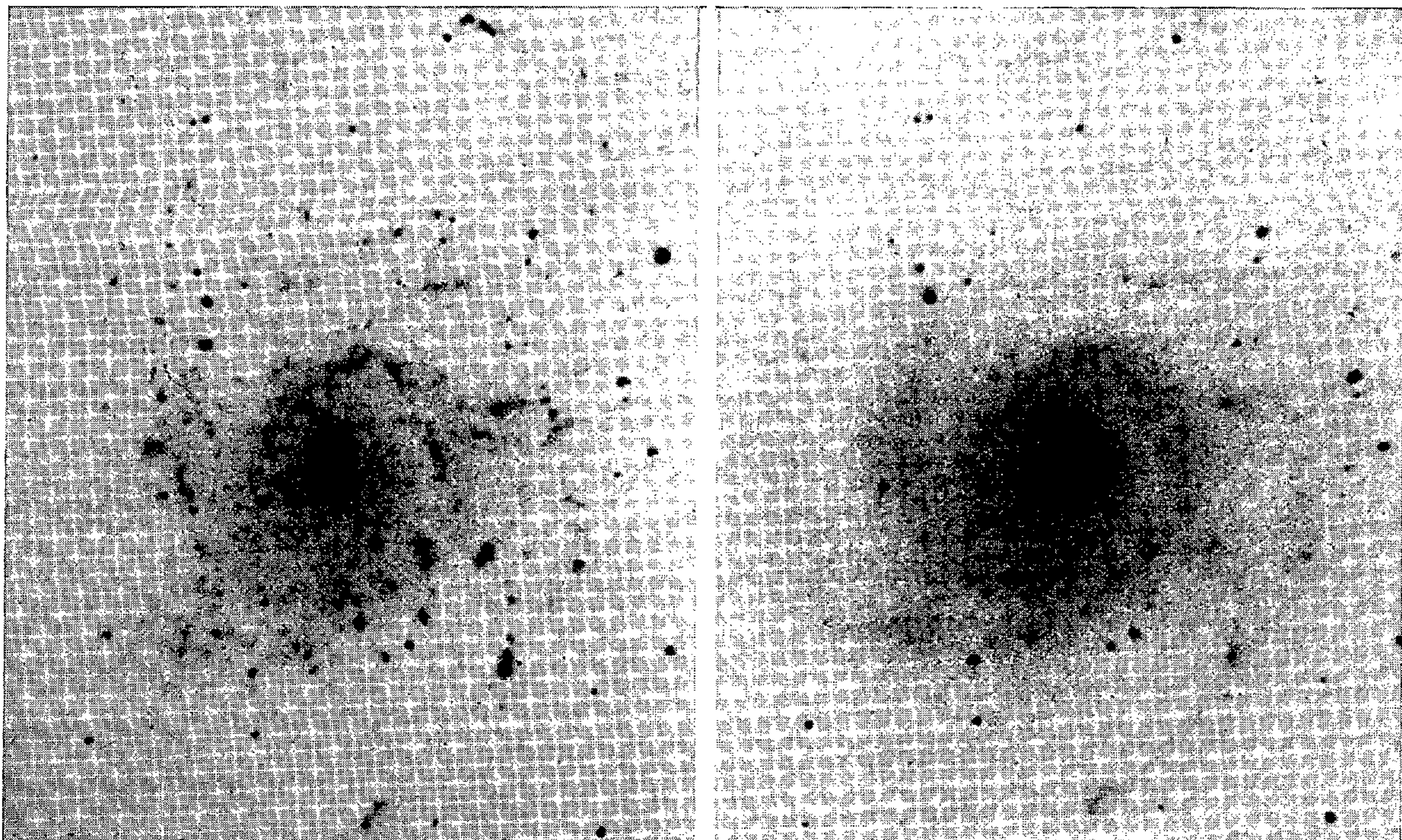


Télescope de 5 m (mont Palomar).
Plaque II *a* O.

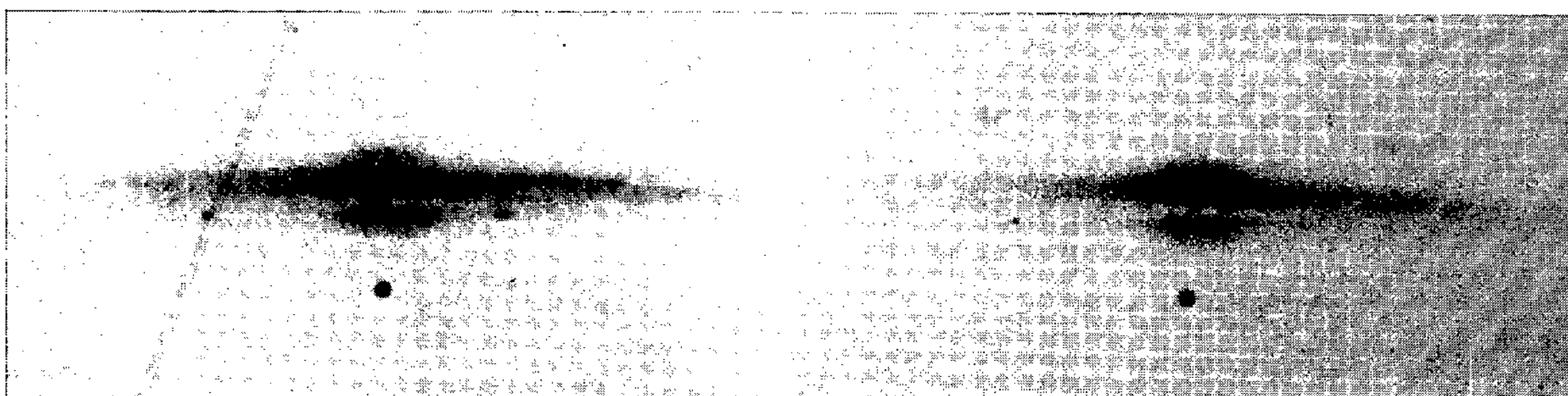
Télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.
Réducteur focal : F/0,95. Distance focale équivalente : 1,83 m.

Filtre interférentiel H_α.
Plaque 103 *a*E.
Pose moyenne : 2 h 30 mn.

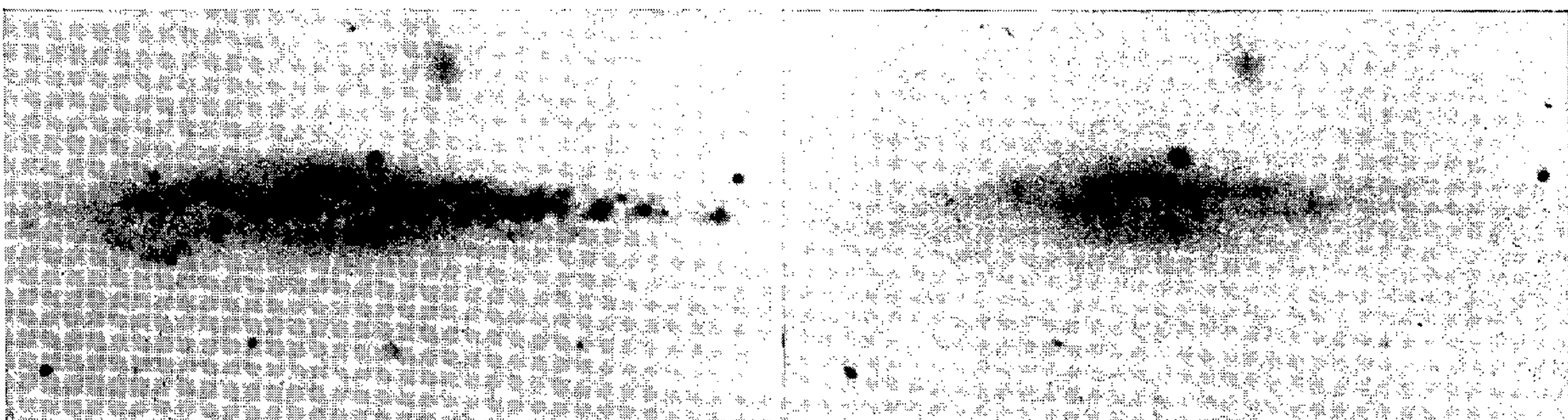
Cliché de comparaison.
Filtre VR I.
Plaque 103 *a*D.
Pose moyenne : 2 h.



N. G. C. 5457. M. 101. Sc.



N. G. C. 4565. Sb.



N. G. C. 4631. Sc.

Télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.

Réducteur focal : F/0,95. Distance focale équivalente : 1,83 m.

Filtre interférentiel H_α.
Plaque 103 *a*E.
Pose moyenne : 2 h 30 mn.

Cliché de comparaison.
Filtre VR I.
Plaque 103 *a*D.
Pose moyenne : 2 h.

ciel n'apparaisse, des régions H II quatre à cinq fois moins intenses pourraient être ainsi détectées. On a vu combien les poses de plus de 5 h étaient difficiles; il ne pourrait donc être question de multiplier leur durée par un facteur 4 ou 5. L'usage du réducteur focal dont l'ouverture numérique, $K' = 0{,}95$, est plus de cinq fois plus petite que celle du télescope, $K = 5$, revient à multiplier l'éclairement de la plaque par un facteur $(K : K')^2 \# 25$. L'efficacité du filtre interférentiel dans ce cas peut alors être maximale au point de vue du contraste entre les nuages monochromatiques et le fond du ciel, sans que la durée d'exposition dépasse 3 h. Des nuages d'émission beaucoup plus faibles peuvent être détectés et des structures jusqu'alors inaperçues ont été ainsi mises en évidence par les observations suivantes. Les clichés de comparaison ont été pris suivant la même technique mais avec un filtre VR I et des plaques 103 *a*D; on obtenait ainsi une bande passante centrée sur 6 300 Å.

M. 33 (*N.G.C.* 598), *Sc.* — Nous avons dans une récente publication (4) donné la description des clichés obtenus sur cette nébuleuse. Rappelons toutefois qu'en dehors de nombreux nuages faibles nouveaux mis en évidence le long des bras spiraux, il a été possible d'observer très près du noyau un grand nuage d'émission dont une partie est certainement en relation avec un riche amas d'étoiles bien visibles sur les clichés pris en lumière bleue. Plus près du noyau se trouve un nuage allongé et incurvé qui paraît lié au noyau lui-même.

N.G.C. 4258, *Sb.* — Cette galaxie a été observée par C. K. Seyfert (5) comme présentant une émission anormale à raies très larges dans les régions centrales. C. K. Seyfert ne donne aucun détail sur son spectre, mais récemment, Mme Robert Duflot a confirmé l'émission du noyau grâce à la caméra électronique. Sur notre cliché, on constate en dehors d'une série de régions H II d'allure classique situées le long des deux bras spiraux, une longue bande d'émission qui apparaît symétriquement disposée par rapport au noyau central et qui a une forme vaguement spiralée peut-être due au mouvement de rotation de cette galaxie. Cette bande a des dimensions tout à fait exceptionnelles, du même ordre de grandeur que la partie intense des bras spiraux mais ne présente aucune particularité de structure en relation avec la répartition générale des étoiles donnée par l'image de la nébuleuse en lumière rouge continue (population II) aussi bien qu'en lumière bleue (population I). Il paraît peu probable que l'émission de la raie H_α ou du doublet rouge de [NII] soit provoquée dans ce cas par le rayonnement des étoiles ou des groupes d'étoiles excitatrices, en effet, sur le cliché pris en lumière bleue au télescope de 5 m du mont Palomar on ne remarque pas d'amas de supergéantes bleues comme dans le cas des bras spiraux de cette galaxie, et le phénomène est trop éloigné du centre pour être expliqué par le rayonnement général ultraviolet des étoiles du noyau central. Un phénomène d'émission d'une telle ampleur n'a jamais encore été observé dans aucune galaxie.

M. 101 (*N.G.C.* 5457), *Sc.* — Cette galaxie vue de face montre une fois de plus la répartition des régions H II le long des bras spiraux. On remarquera toutefois que cette répartition est loin d'être aussi régulière que dans les cas de M. 33 et de M. 31. Là encore de nouveaux nuages faibles, étendus, sont détectés. On observe en particulier la présence de plusieurs régions H II qui n'ont plus de symétrie sphérique et semblent dirigées radialement; ces régions ont l'allure de pont de gaz ionisés entre deux bras voisins.

N.G.C. 4565, *Sb.* — La vitesse radiale de cette galaxie étant de l'ordre de 1000 km/s le filtre interférentiel avait été préalablement accordé par inclinaison afin que sa bande passante reste centrée sur H_α. On a pu ainsi mettre en évidence plusieurs régions H II dont une qui se trouve bien en dehors du plan de cette galaxie $z = 400$ pc, si l'on suppose que cet astre se trouve à 4 000 kpc.

La distance de ces galaxies est assez mal connue, mais en prenant les valeurs les plus récentes, on peut avoir, par mesure directe, le rayon des régions H II. La valeur moyenne de ce rayon est du même ordre de grandeur que celle des plus grandes régions H II observées dans la galaxie. Nous trouvons couramment 100 pc. Quelques nuages exceptionnels que nous avons mis en évidence ont des dimensions beaucoup plus grandes et ne présentent plus la symétrie sphérique.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) W. Baade, *I. A. U. Symposium*, n° 5, 1955, p. 1.

(2) Récemment G. Münch a découvert une région d'émission (radiation 3 727 A [O II]) annulaire centrée sur le noyau de la nébuleuse d'Andromède. On sait par ailleurs que J. H. Oort, G. W. Rougoor et G. Westerhout ont mis en évidence, par les méthodes radioastronomiques, une formation analogue dans la galaxie.

(3) G. Courtès, *Publ. Obs. Haute-Provence*, 2, n° 34, 1952; *Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 115 à 217.

(4) G. Courtès et P. Cruvellier, *Astronomie*, 74, 1960, p. 437.

(5) C. K. Seyfert, *Ap. J.*, 97, 1943, p. 28 à 40.

(*Observatoires de Marseille et de Haute-Provence.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Influence du pouvoir de résolution sur la détermination d'un gradient spectrophotométrique.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Ayant étudié dans une Note précédente l'influence du pouvoir de résolution sur la détermination des fonds continus stellaires, nous montrons ici quelle peut être l'influence de ce facteur sur la détermination d'un gradient spectrophotométrique.

L'étude de l'influence du pouvoir de résolution des spectrographes sur la détermination des fonds continus est importante, car la plupart de ces déterminations se font, pour diverses raisons, avec des spectrographes peu dispersifs; de plus, les nécessités photométriques imposent l'emploi de fentes d'entrée relativement larges. Il en résulte une limitation du pouvoir de résolution.

Nous avons fait un calcul de correction de gradient pour une étoile de type F 2 (β cas). Ce calcul s'applique au spectrographe à prisme utilisé à l'I. A. P. Le pouvoir de résolution aux différents points du spectre est approximativement le suivant :

λ (Å)................	4 000	4 250	4 700	5 300	5 900
R (Å)................	9	10	15	20	25

Dans une Note précédente, nous avons étudié l'influence du pouvoir de résolution sur le tracé du fond continu.

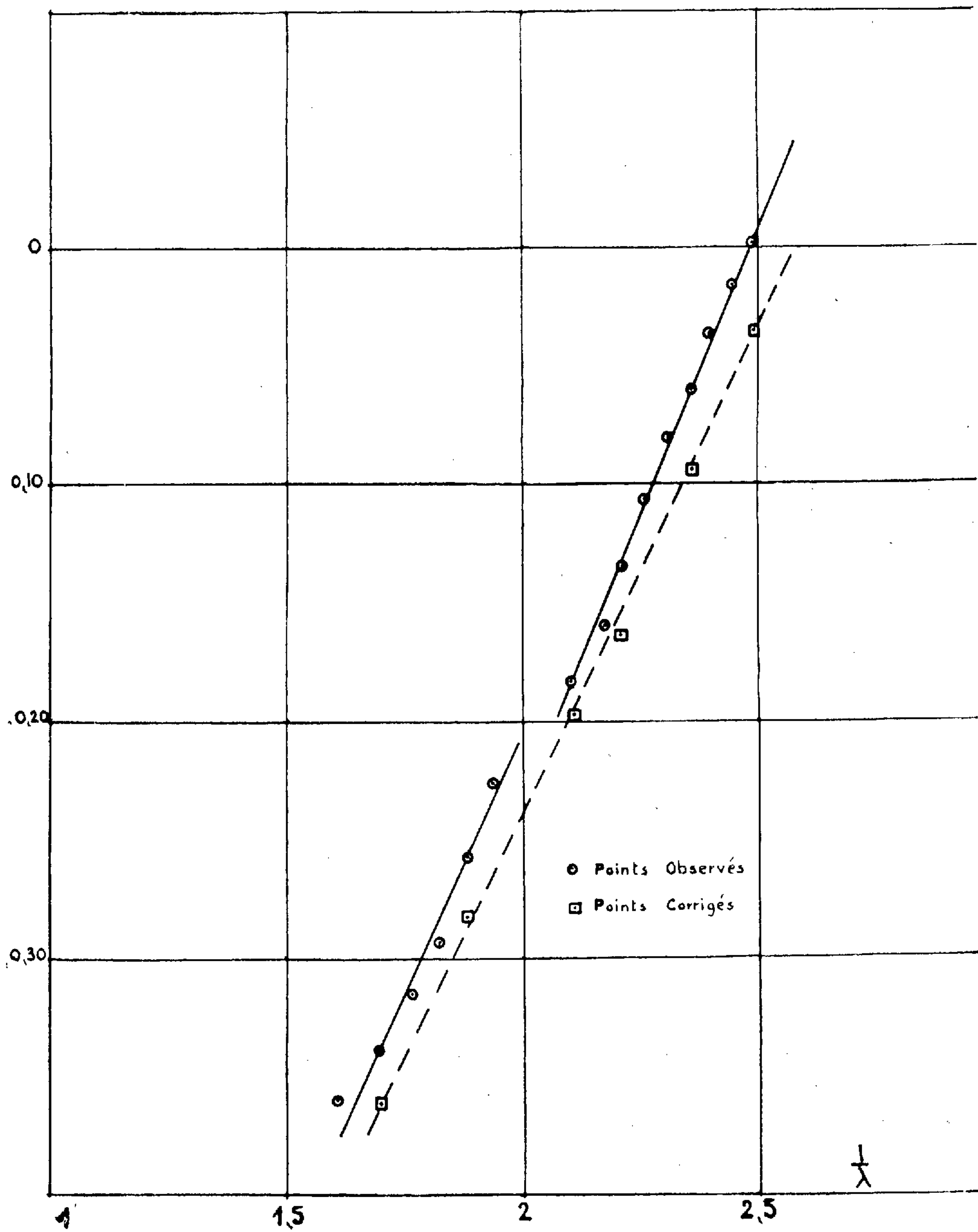
Pour calculer la correction de gradient, nous faisons intervenir, non pas le rapport de l'intensité dans le spectre peu résolu à l'intensité d'un fond continu tracé sur les enregistrements, mais le rapport de l'intensité dans le spectre peu résolu I_M à l'intensité I_R dans le spectre à forte résolution; ce rapport est mesuré aux points où ce spectre présente les plus fortes intensités (c'est-à-dire, évidemment, où il s'approche le plus du fond continu).

Cette grandeur nous a paru mieux définie que l'intensité rapportée à un fond continu tracé sur les enregistrements qui comporte toujours un certain arbitraire. Nous éliminons ainsi totalement du calcul le fond continu tracé pour n'utiliser que des points effectivement enregistrés.

Le tableau suivant rassemble les résultats. Il donne, pour des longueur d'onde correspondant aux diverses « fenêtres » utilisées, les valeurs de log I_R/I_M. Il s'agit de valeurs moyennes portant sur plusieurs mesures faites dans la même région du spectre.

λ (Å)............	4 019	4 250	4 530	4 758	5 319	5 900
$\log \frac{I_R}{I_M}$............	0,038	0,034	0,029	0,014	0,025	0,023

Les gradients déterminés à l'I. A. P. sont les gradients relatifs d'une étoile avancée par rapport à une étoile O. Dans le cas présent, nous avons calculé la correction pour le gradient relatif de β cas par rapport à *S Mon.*



Connaissant le gradient relatif des deux étoiles pour le spectre à faible résolution, nous avons appliqué point par point la correction calculée ci-dessus ($\log I_R/I_M$), pour reconstituer le gradient relatif qu'on mesurerait si le spectre de l'étoile F 2 avait une forte résolution.

La figure rassemble les résultats :

La courbe en trait plein est celle qui donne, par sa pente, le gradient relatif déterminé avec le spectrographe à faible résolution. (Comme c'est l'usage, nous avons porté en abscisse $1/\lambda$, en ordonnée : logarithme fond continu de *S Mon* — logarithme fond continu de β cas.) On remarque la « cassure » de 4 800, déjà importante pour une étoile F 2.

La courbe en traits discontinus est relative aux points corrigés pour l'effet de la résolution. Les points sont en dessous de la courbe précédente bien que les points corrigés représentent une intensité plus grande en raison de la convention adoptée pour chiffrer les gradients relatifs.

Sur cette figure, on constate que la cassure à 4 800 Å paraît s'estomper. Elle pourrait n'être qu'une apparence due à l'accumulation des raies dans certaines régions du spectre [1].

Ces résultats paraissent donc fort intéressants. Mais ils ne sont relatifs qu'à l'étude d'un spectre et d'une seule étoile. Ils doivent donc être considérés comme préliminaires et nous espérons pouvoir les étayer prochainement.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) Dans un travail non publié nous avons montré que, compte tenu de travaux récents sur la distribution énergétique du flux lumineux solaire, la cassure à 4 800 Å des gradients relatifs, ne devait pas être imputée aux étoiles O mais aux étoiles avancées.

(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Mesure de vitesses radiales de galaxies à l'aide de la caméra électronique.* Note (*) de Mme **Renée Duflot-Augarde**, présentée par M. André Lallemand.

La connaissance des vitesses de récession des nébuleuses extragalactiques est un des problèmes les plus riches en informations de l'Astrophysique. Il est essentiel de pouvoir détecter les mouvements de galaxies de plus en plus lointaines : la caméra électronique met à notre disposition un tel moyen d'investigation grâce à sa grande luminosité. Nous avons photographié des spectres de galaxies de vitesses connues et nous nous proposons de comparer ces résultats à ceux donnés par la caméra électronique associée au spectrographe E (1).

Pour chaque nébuleuse, plusieurs clichés ont été obtenus au cours de nuits différentes; chaque cliché a été mesuré deux fois. Le tableau I donne la valeur moyenne des résultats. A titre de vérification, une mesure a été effectuée sur la raie du ciel nocturne $\lambda = 5\,577$ Å pour la plupart des clichés (tableau II).

Tableau I.

NGC.	Humason (2).	Mayall Sandage (2).	Burbidge (3).	Spectrographe E.	Caméra électronique.
1068.....	1 020 ± 40	1 121	1 131	1 079 ± 17	1 073 ± 27
2782.....	2 517 ± 20	-	-	2 566 ± 15	2 526 ± 12
4051.....	627 ± 20	-	-	-	677 ± 23
4151.....	960 ± 8	934	-	-	952 ± 10
4631.....	591 ± 65	-	-	646	692 ± 12
4656.....	-	721	-	-	827

Tableau II.

Nº des clichés.	V_{5577} (km/s).
CE 1 du 3 janvier 1960	—10
CE 2 du 3 » »	—52
CE 3 du 17 octobre 1960	+19
CE 4 du 17 » »	+41
CE 4 du 9 avril 1961	+ 5
CE 6 du 9 » »	—24
CE 2 du 13 » »	+29
CE 5 du 18 » »	—23
CE 14.. » » »	+ 7
CE 15.. » » »	+39
CE 16.. » » »	—20
CE 45.. » » »	+22

Compte tenu de la précision des mesures, l'accord entre les diverses estimations est bon. Les différences proviennent dans certains cas de ce que les observateurs n'ont pas mesuré les mêmes raies spectrales; par exemple

pour la galaxie NGC 1068, les vitesses déterminées à partir des raies fines (CaII, K, ...) sont plus élevées que celles données par les raies larges telles que H_β (³). D'autre part, quand il s'agit de nébuleuses étendues comme NGC 4631 (12′ × 1′, 2), NGC 4656 (20′), il est difficile de comparer des résultats qui, suivant les observateurs, ne correspondent peut-être pas aux mêmes régions mesurées et qui sont par suite affectés de façon différente par la rotation. Une étude détaillée de la galaxie NGC 4631 est en cours.

Pour apprécier l'erreur éventuelle introduite par la caméra électronique il faut donc se placer dans des conditions bien définies : nous avons pris d'une même nébuleuse, NGC 1068, quelques clichés sur plaques photographiques avec le spectrographe E et des clichés sur plaques G_5 à l'aide de la caméra électronique associée au spectrographe E. Les vitesses ont été déterminées à partir des raies H_β, [O III] 4 959 et [O III] 5 007 dans les deux cas. Les mesures ont été effectuées autant que possible dans les mêmes conditions, sur les meilleurs clichés de chaque série.

TABLEAU III.

Nº des clichés.	V (km/s).	$V - V_m$.
CE 2 du 3 janvier 1960...........	1 076	− 9
CE 3 du 17 octobre 1960...........	1 092	+ 7
E 130... » » »	1 117	+32
E 191... » » »	1 056	−29

Les écarts à la moyenne $V_m = 1085$ km/s, sont bien de l'ordre de grandeur des erreurs permises (1 μ sur la plaque représente environ 25 km/s).

Cette étude montre que la caméra électronique n'introduit aucune erreur supplémentaire et permet des mesures très correctes de vitesses radiales.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(¹) M. CHOPINET et R. DUFLOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803.
(²) M. L. HUMASON, N. U. MAYALL et A. R. SANDAGE, *A. J.*, 61, 1956, p. 103 à 124.
(³) E. M. BURBIDGE, G. R. BURBIDGE et K. H. PRENDERGAST, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 34.

(*Observatoires de Marseille et de Haute-Provence.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Mesures interférométriques de la radiosource* Hercules A *à* 1420 MHz. Note (*) de MM. **Jean Heidmann** et **James Lequeux**, transmise par M. André Danjon.

La forme de la radiosource *Hercules A* a été étudiée à l'aide de l'interféromètre de Nançay, à 1 420 MHz. Elle consiste en deux sources de demi-largeur 0',8, de rapport d'intensité 1,3 et séparées de 1',8 selon l'angle de position 98°. L'intensité totale est 3 % de celle de *Cygnus A* et la brillance 100 fois plus faible.

Des mesures ont été effectuées à Nançay à l'aide de l'interféromètre à deux antennes mobiles opérant dans le continuum à 1420 MHz [1]. La plupart des mesures ont été faites avec les antennes situées sur une base Est-Ouest, au voisinage de la frange centrale, les franges ayant alors un angle de position nul sur la sphère céleste; l'écartement entre les antennes variait de 43 à 6 950 longueurs d'onde, atteignant ainsi un pouvoir séparateur de 18''. L'amplitude des franges en fonction de la distance entre les antennes est donnée, pour la source *Hercules A*, sur la figure 1 (*a*). L'unité d'amplitude est celle de la source *Cygnus A* pour un écartement nul entre les antennes et les erreurs, variables selon les séries de mesures, sont de l'ordre de ± 0,002.

L'obtention de la distribution de brillance selon la direction Est-Ouest par transformée de Fourier présente évidemment quelque difficulté, puisque les phases n'ont pas été mesurées. Si l'on suppose que cette distribution consiste en deux courbes de Gauss de même largeur à demi-brillance a, d'intensités P et Q, ayant leurs centres séparés l'un de l'autre de la distance b, on obtient facilement ces paramètres par simple inspection de la courbe A (D) de la figure 1 (*a*). En effet on a

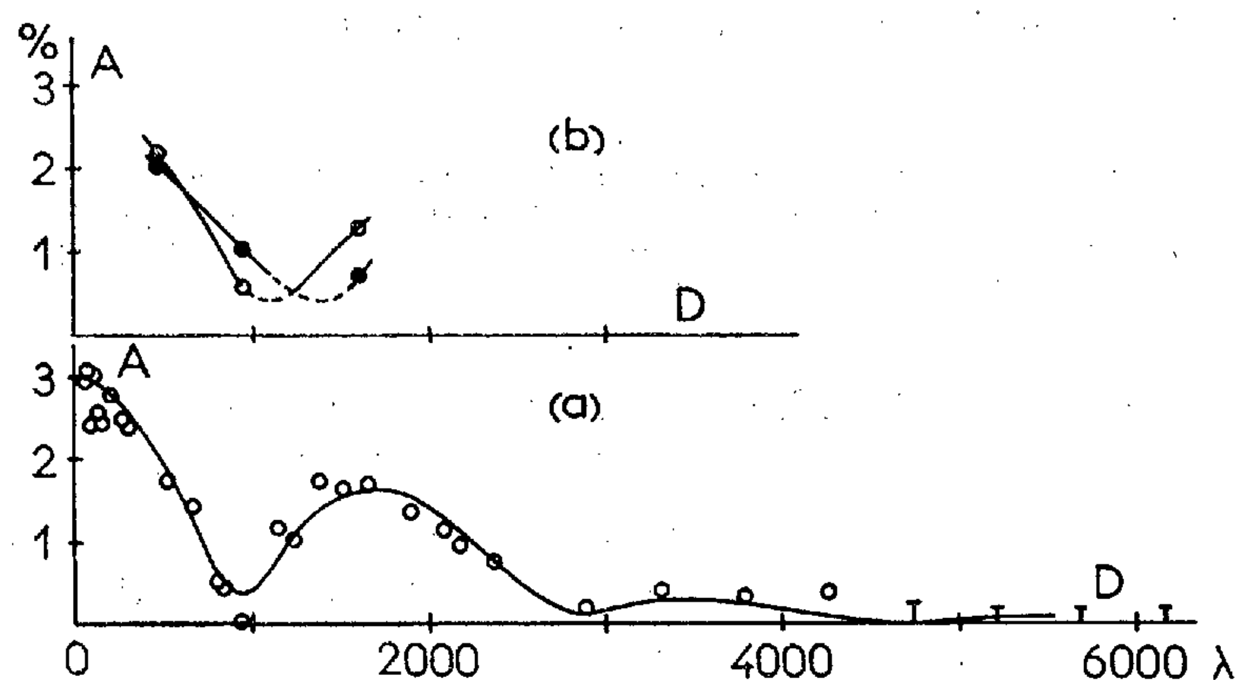
$$a = \frac{2\lambda \operatorname{Log} 2}{\pi D_{\frac{1}{2}}}, \qquad b = \frac{\lambda}{2 D_0}, \qquad \frac{P}{Q} = \frac{1+g}{1-g},$$

avec $g = (A_m/A_0)\, 2^{(D_m/D_{1/2})^2}$, si g n'est pas trop grand.

$D_{1/2}$ est l'abscisse à demi-amplitude de l'enveloppe des arches et D_0 la distance où la première arche, extrapolée, coupe l'axe des D; A_m et D_m sont les coordonnées du premier minimum, A_0 l'amplitude à l'origine et λ la longueur d'onde. On obtient ainsi : $a = 47''$, $b = 109''$ et $P/Q = 1{,}3$. L'amplitude des franges correspondant à ces paramètres est tracée sur la figure 1 (*a*); l'accord avec les points expérimentaux est suffisant.

Quelques mesures ont été également effectuées en « base oblique », les franges étant orientées selon les angles de position 38° et 142°. L'amplitude en fonction de la distance entre les antennes est portée sur la figure 1 (*b*). La position des premiers minimums permet alors de déterminer l'angle de position de l'une des composantes radio par rapport à l'autre; on trouve 98° ± 5°.

La ressemblance morphologique avec *Cygnus A* est grande, comme cela a été déjà remarqué par d'autres observateurs ([2]). Cependant la brillance de *Hercules A* est beaucoup plus faible; en effet, non seulement *Hercules A* n'a qu'une intensité égale à 3 % de celle de *Cygnus A*, mais



en plus ses composantes sont, à 1420 MHz, plus étendues que celles de *Cygnus A*, qui n'occupent que 25″ ([3]); cela conduit à une brillance moyenne environ 110 fois plus faible.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) J. LEQUEUX, E. LE ROUX et M. VINOKUR, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 634.

([2]) A. T. MOFFET, Communication privée.

([3]) J. LEQUEUX et J. HEIDMANN, non publié.

(*Observatoire de Meudon.*)

PHOTOGRAMMÉTRIE. — *Sur l'application d'un complexe de capteurs en vol à la résolution de problèmes d'aérocheminement.* Note (*) de M. **Bernard Dubuisson**, présentée par M. Georges Poivilliers.

L'un des problèmes les plus importants en photogrammétrie aérienne est la détermination des éléments de position et d'orientation de la prise de vue. La Note est relative à une nouvelle méthode basée sur l'enregistrement des informations d'une plate-forme stabilisée, d'intégrateurs et de radiosonde.

Nous avons indiqué ([1]) qu'un appareil enregistreur gyroscopique que nous avons fait réaliser pour repérer la verticale de prise de vue (point nadiral) d'un cliché aérien, qui se trouve orienté dans l'espace à 7′ près, sans que la connaissance topographique d'aucun point du sol ne soit nécessaire, permettait des applications à l'aérotechnique.

Nous avons précisé ([2]) ensuite une méthode de transformation de photographies aériennes inclinées en vues verticales qu'autorisait cet enregistrement.

Malgré les progrès accomplis depuis lors, les gyroscopes mécaniques classiques asservis à la verticale ne sont pas suffisamment précis pour ouvrir une voie nouvelle à la stéréorestitution et, en conséquence, à la triangulation aérienne, problème majeur actuel.

Mais une évolution nouvelle importante est désormais assurée par la création d'un complexe de capteurs des caractéristiques d'un vol, rendue possible par la technologie actuelle des enregistreurs spatiaux. On dispose en effet, parmi les fabrications récentes ou en cours, de moyens nouveaux dont on a prévu la réunion en des montages adaptés, ainsi que d'un dispositif de synchronisation photographique électronique que nous avons déjà réalisé.

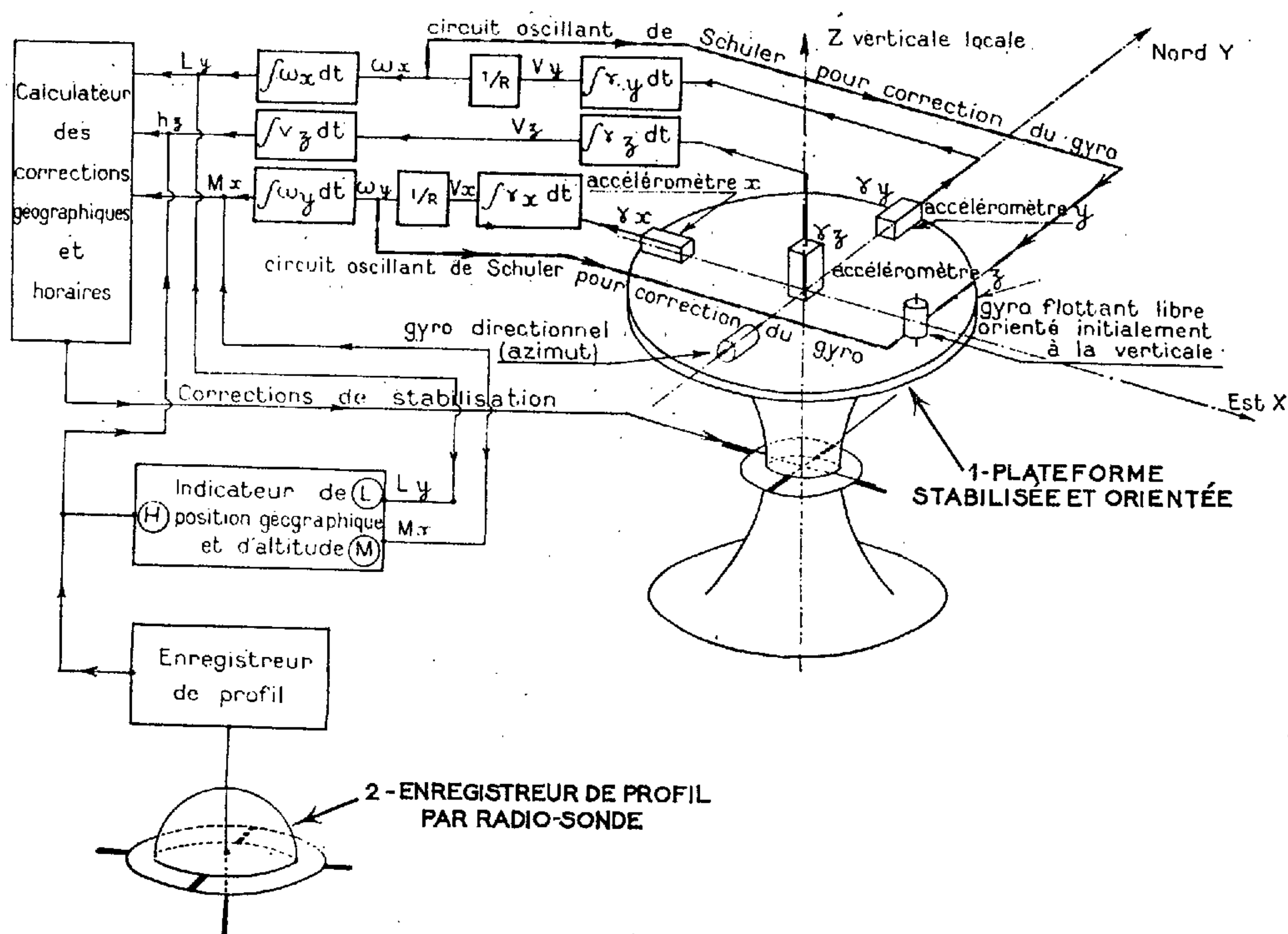
Nous utilisons, parmi les moyens élémentaires existants, des gyroscopes flottants dans les silicones dans lesquels les frottements sont considérablement réduits, la technique connue du pendule de Schuler donnant à ces gyroscopes une période correspondant à la longueur du rayon terrestre, des accéléromètres affectés d'une erreur maximale de 10^{-4} g, des calculateurs équipés de transistors susceptibles de résoudre des problèmes spatiaux et enfin des radio-sondes enregistreuses de très haute précision liées à un niveau isobarique défini et à faisceau très étroit.

Pour commander la coordination de ces moyens combinés, nous avons réalisé un synchronisateur d'enregistrement photographique lié à la période moyenne de l'obturation d'une chambre métrique aérienne à 1/1000e de seconde près. Pour cette réalisation, nous utilisons la détection d'une cellule photoélectrique, un amplificateur de photons, puis d'électrons.

En résumé, le complexe de capteurs considéré se compose :

1° D'une plate-forme à intertie stabilisée, d'azimut repéré et d'orientation asservie à une verticale locale, lesquels observés au départ sont transférés en vol par le calcul, suivant un sphéroïde conventionnel.

La plate-forme comporte deux gyroscopes libres sur deux de leurs axes, contrôlant les trois axes spatiaux; trois accéléromètres orientés sur ces derniers peuvent, si besoin est, précompenser en raison des accélérations



enregistrées, les précessions ultérieures des gyroscopes, par l'intermédiaire d'un calculateur, d'un servomoteur et de fils de torsion. Ces derniers permettent, en outre, d'introduire sur les gyroscopes des précessions précalculées spécifiques du couple terrestre et de l'accélération de Coriolis, notamment.

De plus, ces accéléromètres commandent essentiellement un double étage d'intégration électronique de la trajectoire qui se trouve définie à 10^{-4} près.

La position de la plate-forme est corrigée par des servomoteurs commandés par le calculateur; elle reste ainsi normale à la verticale du sphéroïde de référence et conserve une orientation constante par rapport au nord géographique, compte tenu du déroulement horaire de la rotation terrestre et de la trajectoire intégrée parcourue.

2° D'une radiosonde de très haute précision et à faisceau stabilisé très étroit, connue sous le nom de « Air-borne profil recorder », qui enregistre le profil en long suivant la verticale de la trajectoire de l'aéronef, à partir d'un niveau isobarique.

Par ailleurs, notre dispositif de synchronisation électronique photographique, déjà en service, associé à une chambre métrique aérienne, fournit pour chaque cliché tous les enregistrements annexes nécessaires.

Dans l'appareil étudié, l'ensemble des capteurs fournissant l'orientation et la position spatiales est monté dans un carter lié rigidement à ladite chambre métrique, ce qui permet d'enregistrer les trois éléments angulaires et les trois éléments linéaires définissant la position spatiale de la chambre à l'instant de la prise de vue.

Les précisions contrôlées des divers éléments permettent d'espérer que le cumul des erreurs ne dépassera pas, en orientation, 1/10e de degré par heure de vol, et pour la position planimétrique, une valeur de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} de la longueur de la trajectoire.

La voie ainsi ouverte apparaît comme une contribution efficace aux problèmes de photogrammétrie aérienne.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 309.
(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1438.

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités du tenseur de courbure en théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Équations, déduites des équations du champ, liant les discontinuités des coefficients de la connexion. — 2. Résolution de ces équations pour une caractéristique de M. Lichnerowicz; relations sur le tenseur de courbure. — 3 et 4. Étude analogue pour les caractéristiques de Mme Maurer-Tison.

On emploiera les notations de Lichnerowicz [1].

1. Soit une variété différentiable V_4, un tenseur $g_{\alpha\beta}$, une connexion $L^\alpha{}_{\beta\gamma}$ et un vecteur S_α, répondant aux conditions de continuité de M. Lichnerowicz. Sur une surface de discontinuité, le tenseur discontinuité du tenseur de courbure satisfait à

$$(1)\qquad l_\nu[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\lambda[P^\alpha{}_{\beta,\mu\nu}] + l_\mu[P^\alpha{}_{\beta,\mu\lambda}] = 0.$$

Les éléments $g_{\alpha\beta}$, $L^\alpha{}_{\beta\gamma}$ et S_α sont liés par les équations du champ d'Einstein :

$$(2)\qquad P_{\alpha\beta} = \frac{2}{3}(\partial_\alpha S_\beta - \partial_\beta S_\alpha),$$

$$(3)\qquad L^\rho_{\sigma\rho} - L^\rho_{\rho\sigma} = 0,$$

$$(4)\qquad \partial_\rho g_{\lambda\mu} - L^\sigma_{\lambda\rho} g_{\sigma\mu} - L^\sigma_{\rho\mu} g_{\lambda\sigma} = 0.$$

De l'équation (2), on déduit les relations

$$(5)\qquad l_\alpha[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta[P_{\lambda\mu}].$$

Prenons maintenant pour équation locale de la surface $f(x^\alpha) \equiv x^0 = 0$. Le vecteur de composantes $\partial_\alpha f$ sera noté l_α. On posera $[\partial_0 L^\alpha{}_{\beta\gamma}] = u^\alpha{}_{\beta\gamma}$. On déduit alors des équations de champs les équations liant les $u^\alpha{}_{\beta\gamma}$ significatifs

$$(6)\qquad \begin{cases} u^0_{uv} = 0, \quad u^i_{0i} = 0, \quad u^i_{i0} = 0, \quad u^0_{0i} = u^j_{ij}, \quad u^0_{i0} = u^j_{ji}, \\ u^h_{ik} g_{hj} + u^h_{kj} g_{ih} = 0, \quad u^0_{0k} g_{0j} + u^h_{0k} g_{hj} + u^h_{kj} g_{0h} = 0, \\ u^h_{ik} g_{h0} + u^0_{k0} g_{i0} + u^h_{k0} g_{ih} = 0, \\ u^0_{0k} g_{00} + u^h_{0k} g_{h0} + u^0_{k0} g_{00} + u^h_{k0} g_{0h} = 0. \end{cases}$$

Lorsqu'on a, à la fois, les conditions $g^{00} \neq 0$, $h^{00} \neq 0$, $2hh^{00} - gg^{00} \neq 0$, ce système admet pour seule solution la solution nulle.

On a des solutions non nulles sur les caractéristiques :

1° Caractéristiques de M. Lichnerowicz satisfaisant à $g^{00} = 0$.

2° Caractéristiques de Mme Maurer-Tison satisfaisant les unes à $h^{00} = 0$, les autres à $2hh^{00} - gg^{00} = 0$.

2. Dans le cas d'une caractéristique de M. Lichnerowicz, en s'inspirant de Mme Maurer-Tison, on prendra les coordonnées locales suivantes : Le déter-

minant des k_{ij} est nul comme symétrique gauche d'ordre impair et il y a une direction et une seule telle que

$$k_{ij} u^j = 0.$$

D'autre part, on prendra comme tenseur métrique le tenseur $h_{\alpha\beta}$. On choisira alors un repère orthonormé dont un des vecteurs $\vec{e}_3$ aura la direction u qu'on vient de déterminer et dont les vecteurs $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ seront dans le 3-plan tangent à la surface $x^0 = 0$, orthogonaux à $\vec{e}_3$ et orthogonaux entre eux; enfin le vecteur $\vec{e}_0$ sera orthogonal totalement au plan tangent à la surface, ce qui ne présente pas de difficultés puisque l'hypersurface satisfait à $h^{00} \neq 0$. On aura alors

$$h_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{pour} \quad \alpha \neq \beta \quad \text{et} \quad k_{13} = k_{23} = 0.$$

A cause de la relation

$$g^{00} = \text{dét}(g_{ij}) = 0,$$

on aura aussi $h_{11} h_{22} + a^2 = 0$, d'où compte tenu de la signature de la métrique, par exemple : $h_{11} = 1$, $h_{22} = -1$, $a = 1$. $g_{\alpha\beta}$ s'écrit donc

$$g_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -1 & k_{01} & k_{02} & k_{03} \\ k_{10} & 1 & 1 & 0 \\ k_{20} & -1 & -1 & 0 \\ k_{30} & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \text{dét}(g_{\alpha\beta}) \neq 0.$$

En résolvant le système (6), on trouve alors que tous les $u^{\alpha}{}_{\beta\gamma}$ significatifs sont nuls sauf : $u^1_{03} = u^2_{03}$ et $u^1_{30} = -u^2_{30}$, qui sont liés par

(7) $$u^1_{30}(k_{01} - k_{02}) - u^1_{03}(k_{01} + k_{02}) = 0.$$

Il en résulte que toutes les composantes de $[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = g_{\rho\alpha}[P^{\rho}{}_{\beta,\lambda\mu}]$ sont nulles, sauf $[P_{00,03}]$.

La relation (7) exprime que

(8) $$[P_{00,03}] = -[\tilde{P}_{00,03}],$$

ce qui est conforme au principe d'hermiticité.

Le système (6) ne détermine donc pas $[P_{00,03}]$, ce qui est conforme aux travaux de Hadamard. En posant $l^{\rho} = l^{\rho\beta} l_{\beta}$, on a en résumé les relations suivantes :

(9) $$l^{\rho}[P_{\alpha\beta,\rho\mu}] = 0,$$

(10) $$l_{\nu}[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] + l_{\lambda}[P_{\alpha\beta,\mu\nu}] + l_{\mu}[P_{\alpha\beta,\nu\lambda}] = 0,$$

(11) $$l^{\alpha}[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

(12) $$l^{\beta}[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

(13) $$l_{\gamma}[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] + l_{\alpha}[P_{\beta\gamma,\lambda\mu}] + l_{\beta}[P_{\gamma\alpha,\lambda\mu}] = 0,$$

(14) $$[P_{\lambda\mu}] = 0.$$

3. Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à la condition : $2hh^{00} - gg^{00} = 0$, on prendra des coordonnées locales analogues,

mais cette condition entraîne alors $h_{11}h_{22} - a^2 = 0$, d'où compte tenu de la signature de la métrique :

$$h_{11} = -1, \qquad h_{22} = -1, \qquad \text{avec} \quad a = 1,$$

par exemple, $g_{\alpha\beta}$ s'écrit donc

$$g_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\varepsilon & k_{01} & k_{02} & k_{03} \\ k_{10} & -1 & 1 & 0 \\ k_{20} & -1 & -1 & 0 \\ k_{30} & 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

En résolvant le système (6), on trouve en particulier

(15) $$u^0_{0i} = 0, \qquad u^0_{i0} = 0;$$

d'où la relation

(16) $$l_\alpha [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] = 0;$$

on a toujours évidemment la relation (10).

4. Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $h^{00} = 0$, les déterminants des h_{ij} et des k_{ik} sont nuls, et il existe deux directions distinctes u et v [sinon $\text{dét}(g_{ij}) = 0$] telles que

$$h_{ij} u^j = 0, \qquad u^0 = 0 \qquad \text{et} \qquad k_{ij} v^j = 0, \qquad v^0 = 0.$$

On prendra $\vec{e}_1$ dans la direction u et $\vec{e}_2$ dans la direction v. Il vient alors

$$h_{11} = h_{12} = h_{13} = 0, \qquad k_{12} = k_{32} = 0.$$

On choisira $\vec{e}_3$ de manière à annuler h_{23} et l'on posera $k_{13} = -k_{31} = a$. On prendra enfin $\vec{e}_0$ indépendant de $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, $\vec{e}_3$. On aura

$$g_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} g_{00} & g_{01} & g_{02} & g_{03} \\ g_{10} & 0 & 0 & a \\ g_{20} & 0 & h_{22} & 0 \\ g_{30} & -a & 0 & h_{33} \end{pmatrix}.$$

On détermine les $u^\alpha{}_{\beta\gamma}$ significatifs et posant $h^\alpha = h^{\alpha\beta} l_\beta$, on en déduit

(17) $$h^\rho [P_{\alpha\beta,\rho\lambda}] = 0,$$

(18) $$h^\alpha [P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0$$

et

(19) $$h^\beta [P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0.$$

On a toujours la relation (10).

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1954.

DIÉLECTRIQUES. — *Relaxation diélectrique et couplage entre dipôles; transition ferro- ou antiferroélectrique.* Note (*) de M. **Joseph Lajzerowicz**, transmise par M. Louis Néel.

En faisant intervenir l'influence des premiers voisins dans les probabilités de transition d'un dipôle, on trouve une loi d'évolution non linéaire qui peut conduire en champ nul à des états ferro- ou antiferroélectriques. Le logarithme du temps de relaxation ne varie plus linéairement en fonction de T^{-1}.

Soit un cristal unidimensionnel constitué de dipôles ayant deux positions d'équilibre A et B, mais où la forme du double puits de potentiel dépend de l'orientation des premiers voisins (*fig.* 1).

On est amené à considérer les quatre situations de la figure 1, où sont représentés les puits de potentiel et les premiers voisins; ceci définit quatre types de sites α, β, γ et δ. En présence d'un champ E, μ étant la valeur du dipôle on a les probabilités de transition suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} P^{\alpha}_{BA} = A \exp\left[-\dfrac{U - W - \mu E}{kT}\right]; & P^{\alpha}_{AB} = A \exp\left[-\dfrac{U + W + \mu E}{kT}\right]; \\ P^{\beta}_{BA} = P^{\delta}_{BA} = A \exp\left[-\dfrac{U - \mu E}{kT}\right]; & P^{\beta}_{AB} = P^{\delta}_{AB} = A \exp\left[-\dfrac{U + \mu E}{kT}\right]; \\ P^{\gamma}_{BA} = A \exp\left[-\dfrac{U + W - \mu E}{kT}\right]; & P^{\gamma}_{AB} = A \exp\left[-\dfrac{U - W + \mu E}{kT}\right]; \end{cases}$$

P^{α}_{AB} est, par exemple, la probabilité de transition de B en A d'un dipôle B (négatif) en site α (pour la signification de U et W, voir *fig.* 1).

Le problème revient à évaluer le nombre de sites de chaque espèce. Pour cela nous allons admettre qu'entre deux positions n et $n + 2$ il n'y a pas corrélation. Pour utiliser cette hypothèse, le plus simple consiste à considérer deux sous-réseaux : soit un réseau d'indice pair et un autre d'indice impair, chacun d'entre eux contenant N dipôles.

A un instant t il y a n^1_A dipôles positifs et n^1_B dipôles négatifs sur le sous-réseau impair et n^2_A dipôles positifs et n^2_B dipôles négatifs sur le sous-réseau pair. L'hypothèse de non-corrélation permet aisément d'évaluer le nombre de sites de chaque espèce sur chacun des sous-réseaux. Par exemple si N^1_α est le nombre de sites α en position impair on a $N^1_\alpha = (n^2_\alpha)^2/N$.

Tout ceci revient à négliger complètement l'ordre à petite distance (ce qui est analogue à l'approximation de Bragg-William). Si l'on pose

$$\tau = \frac{2 \exp \dfrac{U}{kT}}{A}; \qquad n^1_A - n^1_B = Np; \qquad n^2_A - n^2_B = Nq; \qquad a = \frac{W}{2kT}$$

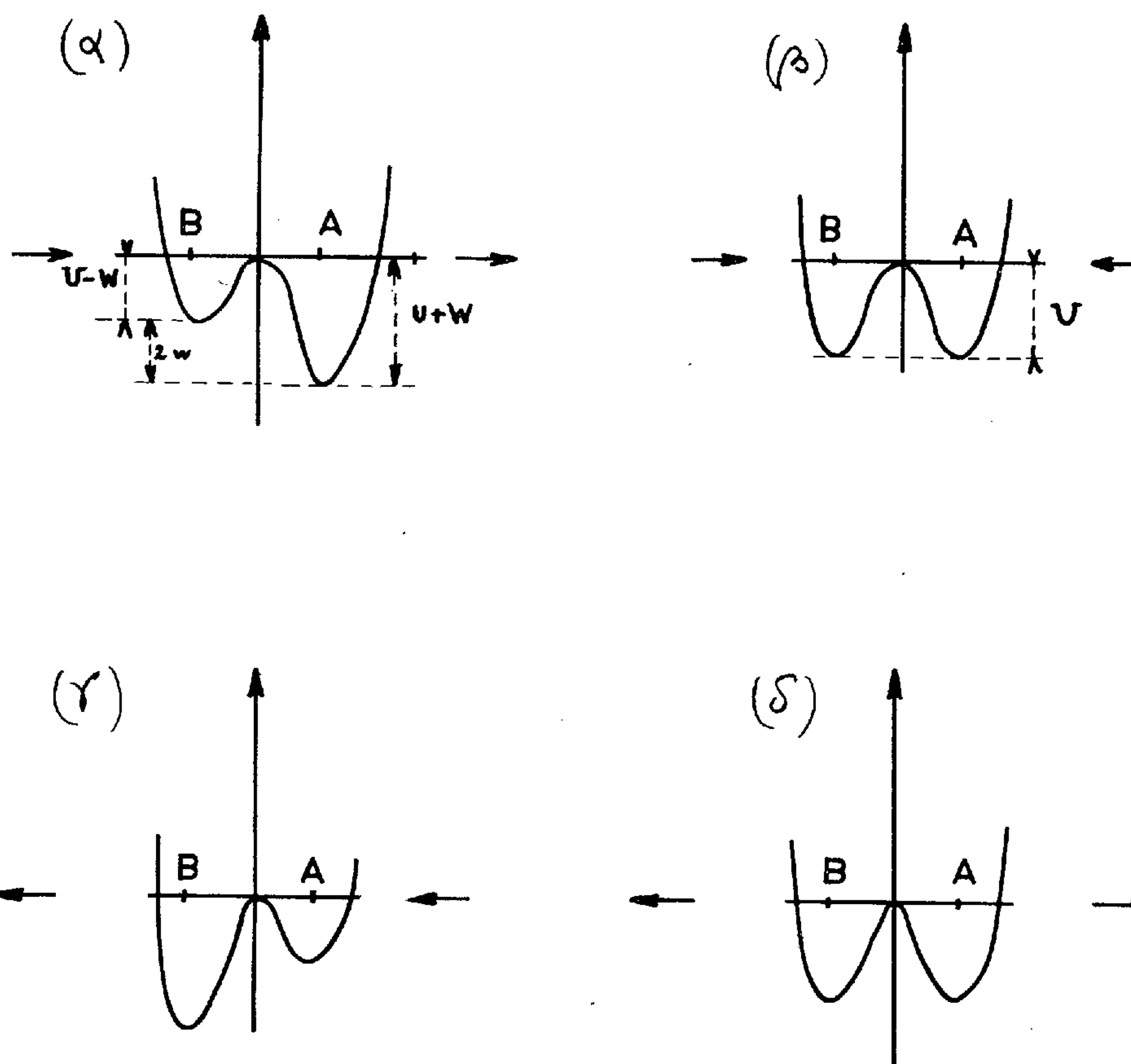
et si l'on prend

$$\frac{\mu E}{kT} \ll 1,$$

les équations d'évolution s'écrivent aisément ([1]) et se mettent sous la forme

$$(2)\qquad \frac{dp}{dt} = -\frac{\text{ch}^2 a}{\tau}\{p + pq^2\,\text{th}^2 a - 2q\,\text{th}\,a\} + \frac{\mu E}{\tau k T}\{1 + q^2\,\text{th}^2 a - 2pq\,\text{th}\,a\}$$

et une équation analogue pour dq/dt obtenue en interchangeant p et q si $W = 0$ on a $a = 0$ et l'on retrouve l'équation de Debye ([2]).



Étude statique. — Nous allons étudier le cas simple $dp/dt = dq/dt = 0$ avec $E = 0$. Les équations (2) se mettent sous la forme

$$(3)\qquad p = \frac{2q\,\text{th}\,a}{1 + q^2\,\text{th}^2 a}, \qquad q = \frac{2p\,\text{th}\,a}{1 + p^2\,\text{th}^2 a}.$$

Pour trouver la solution de ce système on peut opérer graphiquement en traçant dans le même système d'axe (p, q) les courbes (3). Leur intersection donnera alors la solution. On trouve les résultats suivants :

1° $W > 0$:

si $\text{th}\,a < \frac{1}{2}$, $p = q = 0$ état paraélectrique ;

si $\text{th}\,a > \frac{1}{2}$, $p = q \neq 0$ état ferroélectrique ;

La température de transition T_c est donnée par $T_c = W/(k \text{ Log } 3)$.

2° $W < 0$:

$$\text{si} \quad \text{th}\, a > -\frac{1}{2}, \qquad p = q = 0 \quad \text{état paraélectrique;}$$

$$\text{si} \quad \text{th}\, a < -\frac{1}{2}, \qquad p = -q \neq 0 \quad \text{état antiferroélectrique}$$

avec une température de transition $T_c = -W/(k \text{ Log } 3)$.

On peut ainsi calculer la constante diélectrique, sa variation en fonction de la température. On peut aussi étudier thermodynamiquement la transition et montrer qu'elle est du second ordre.

Étude dynamique. — On étudie la relaxation dans les conditions expérimentales suivantes : on met un champ E, on attend que l'équilibre soit établi. On coupe alors le champ et l'on étudie le retour à l'équilibre. Si P (o) est la polarisation à l'instant o on trouve après intégration :

$$\text{(4)} \qquad P(t) = \frac{P(0)\, e^{-\frac{t}{\tau_1}}}{\left\{1 + \frac{\alpha^2}{4N^2\mu^2}\left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau_1}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}}$$

(on limite l'étude à l'état paraélectrique), avec

$$\tau_1 = \frac{\tau}{\text{ch}^2 a\,(1 - 2\,\text{th}\, a)}, \qquad \alpha^2 = \frac{\text{th}^2 a}{1 - 2\,\text{th}\, a}$$

si l'on définit un temps T tel que P (T) = P (o)/2 on trouve

$$\text{(5)} \qquad T = \frac{\tau_1}{2} \text{ Log}\left\{\frac{4 + \left(\frac{\alpha^2}{4N^2\mu^2} P_0^2\right)}{1 + \frac{\alpha^2}{4N^2\mu^2} P_0^2}\right\}.$$

Nous voyons que le temps de relaxation T varie avec P (o), c'est-à-dire avec le champ E appliqué. Cette variation est d'autant plus importante que nous sommes plus près du point de Curie.

L'étude du système soumis à un champ alternatif n'est plus possible de façon exacte. On peut toutefois linéariser en considérant la perturbation résultante comme faible. On détermine ainsi un temps de relaxation pour chaque phase et les logarithmes de ces temps de relaxation ne sont plus des fonctions linéaires de 1/T.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) FRÖHLICH, *Theory of dielectrics*, Oxford Clarendon press, 1949, p. 68.

(2) FRÖHLICH, *loc. cit.*, p. 80.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Films minces d'antimoniure d'indium utilisés comme microsondes magnétiques.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani, Jacques Launey** et **Jean-Claude Lecordier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons obtenu, par évaporation successive des composants, des couches minces d'antimoniure d'indium présentant après recuit un effet Hall important ([1]), ([2]). Leur intérêt dans la mesure des champs magnétiques nous a incités à donner à nos lames de laboratoire d'encombrement relativement important une version de très petites dimensions.

La diffusion des constituants étant négligeable à la température ambiante, un recuit s'avère indispensable pour former le composé InSb ([3]). Nos précédents travaux ont montré que les dépôts d'antimoniure d'indium se dissocient au-dessus de 350° C. D'autres auteurs l'ont confirmé par la suite par une étude aux rayons X ([4]).

Une technique spéciale nous a permis de prolonger le recuit au moins jusqu'à 470°C sans dommage pour le dépôt, ce qui conduit à une amélioration des propriétés électriques de la lame. Il suffit d'évaporer la lame entre deux couches de monoxyde de silicium (SiO).

La liaison électrique de la lame avec l'extérieur, sous la couche protectrice de monoxyde est assurée par des contacts en aluminium évaporés sous vide. L'aluminium est le seul métal qui résiste au traitement thermique. (In fond à 156°C, Sb se sublime sous vide avant 470°C).

Des fils de cuivre soudés sur le support de pyrex préalablement recouvert de laque d'argent permettent la connexion aux appareils de mesure et d'alimentation. Une gaine de plexiglas assure une protection thermique et mécanique (*fig.* 1). Le support est un barreau de pyrex de $4 \times 4 \times 60$ mm dont on peut éventuellement réduire l'épaisseur de façon notable.

A l'aide des micromasques obtenus par photogravure nous avons donné à la partie sensible de nos sondes une longueur de 4 mm et une largeur de 1 mm. Cette réduction des dimensions de la lame entraîne une réduction des performances obtenues avec les grandes lames étudiées précédemment ([2]).

En effet pour une épaisseur donnée e et pour un rapport de dimensions longueur L/largeur l constant (optimal 4) la résistance reste la même :

$$R = \rho \frac{L}{s} = \rho \frac{L}{l} e = \text{Cte}$$

mais la faible surface des microsondes entraînant une faible dissipation thermique oblige à réduire sensiblement l'intensité dans les sondes pour obtenir une stabilité thermique et un bruit de fond compatibles avec la mesure des champs faibles.

Des mesures de champ constant avec un courant d'alimentation continu ont été effectuées et enregistrées à l'aide du montage de la figure 2.

La sensibilité moyenne pour des lames de 1000 Å a été de 100 μV/mA.gauss donnant par exemple 5 mV pour 500 gauss et 0,1 mA. Une caractéristique essentielle de ces lames est la variation linéaire de la constante de Hall en fonction, soit du courant, soit du champ ([2]).

Notre but était d'obtenir une sonde très petite donnant une valeur aussi ponctuelle que possible du champ. Il apparaît maintenant qu'il s'agit d'un

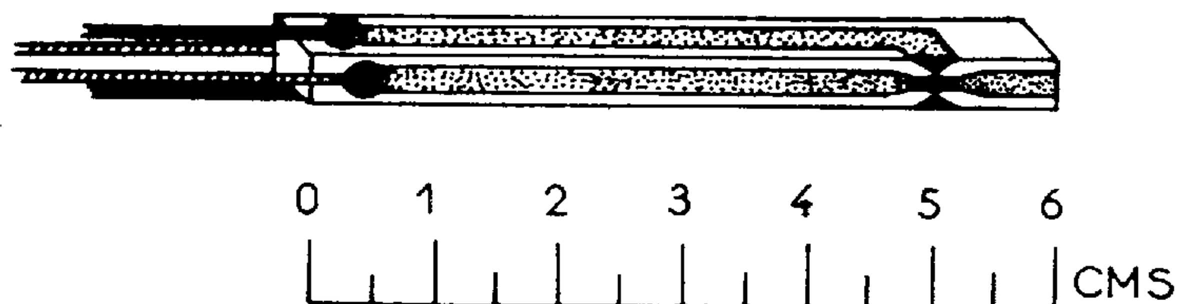


Fig. 1.

compromis et qu'on peut mesurer un très faible champ (< 10 Oe) à condition d'employer un dépôt d'assez grande surface et qu'au contraire la mesure des champs magnétiques élevés (> 1000 Oe) peut se faire à l'aide de microsondes en antimoniure d'indium de surface plus réduite que celle que nous avons employées.

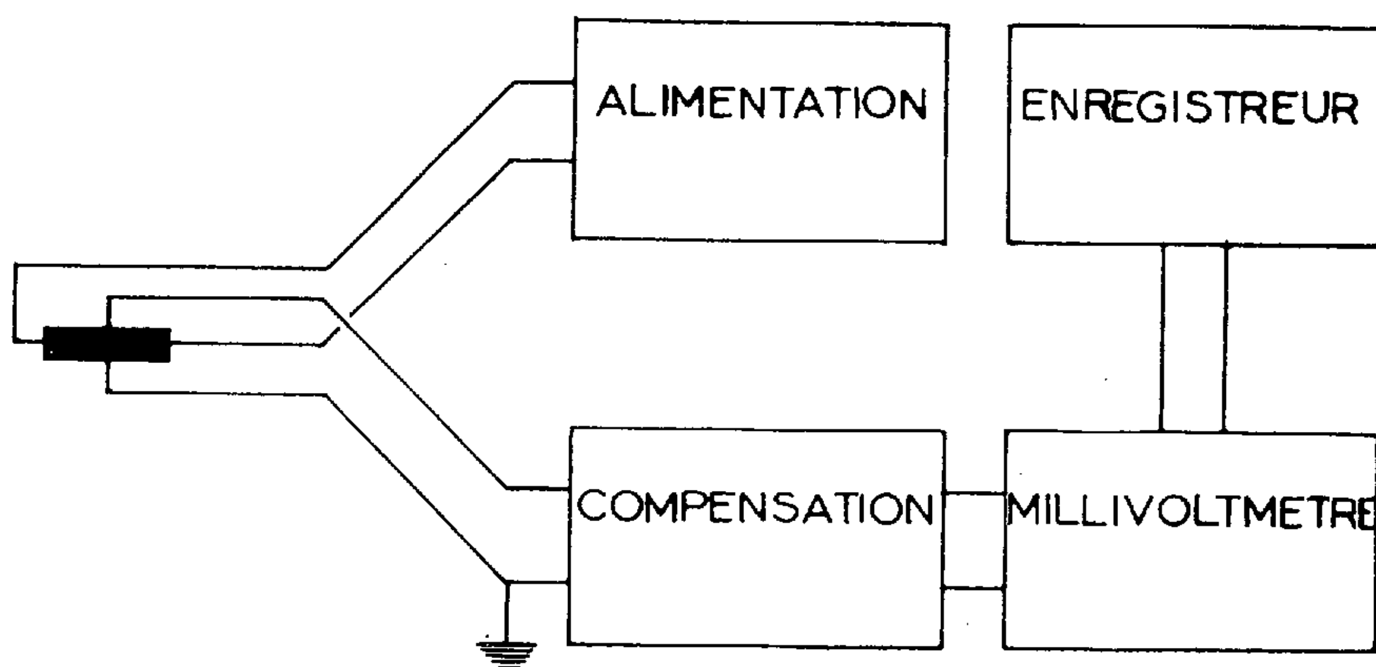


Fig. 2.

Ces sondes étant du type à compensation électrique extérieure, elles permettent la mesure de champs magnétiques lorsqu'elles sont alimentées en courant alternatif. Mais le sens du champ magnétique n'est plus indiqué directement, ce qui peut présenter parfois des inconvénients (exemple : relevé des cartes magnétiques).

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) A. COLOMBANI et J. LAUNEY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1009.

([2]) J. LAUNEY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1122.

([3]) P. MICHEL, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, C. E. A., 3, 4 et 5 juillet 1958, p. 41-44.

([4]) PAPARODITIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1526.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences, Caen.*)

MAGNÉTISME. — *Quelques résultats expérimentaux sur les phénomènes de relaxation des ferrites de* Mn-Zn. Note (*) de MM. **Alexander Braginski**, **André Marais** et M[lle] **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

Des ferrites de Mn-Zn riches en fer présentent au moins trois bandes de traînage entre la température de l'azote liquide et le point de Curie. L'importance de la présence de lacunes sur les deux phénomènes au-dessus de 0°C a été montrée.

Dans de précédentes publications ([1]), ([2]), on a mis en évidence dans des ferrites de Ni-Zn riches en fer, plusieurs phénomènes de relaxation magnétique au-dessus de 0°C. On a montré qu'en présence de Fe^{2+}, des lacunes sont nécessaires à l'obtention de trois de ces phénomènes. Nous présentons ici les résultats d'une étude parallèle de ferrites de Mn-Zn riches en fer, afin de comparer les deux systèmes de ferrites.

Au moyen de la désaccommodation de la perméabilité initiale, nous avons étudié des ferrites de Mn-Zn à excès de fer croissant, obtenus en faisant varier (comme dans les ferrites de Ni-Zn) le rapport moléculaire initial $k = Fe_2O_3/MO$ de 1,00 à 1,27 (MO = MnO + ZnO, MnO = 30 % mol.). Pour tous les échantillons, nous avons utilisé les mêmes conditions de frittage : 4 h à 1250°C dans de l'azote à 0,5 % d'oxygène. Ainsi le degré d'oxydation et la quantité de lacunes augmentent avec k.

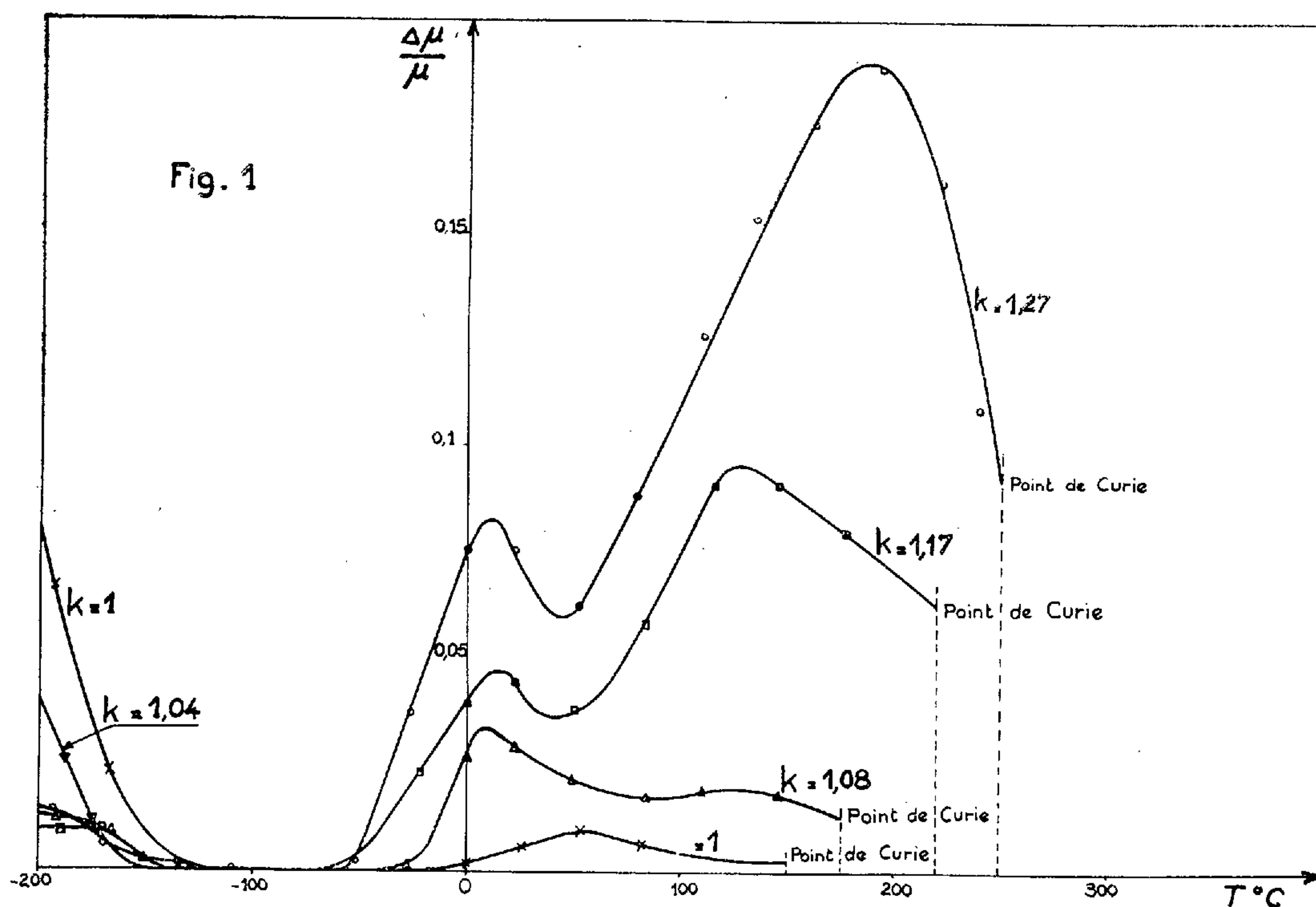
Les résultats des mesures de désaccommodation dont les conditions ont été précisées dans ([1]), sont représentés sur la figure 1. Aux températures proches de — 196°C, on observe une désaccommodation de la perméabilité. Le maximum de la courbe de $\Delta\mu/\mu$ en fonction de T n'est pas observable dans le domaine de température étudié. En dessous de — 196°C, on pourrait voir ce maximum se déplacer vers des températures plus basses lorsque k augmente. Cette relaxation est due à l'échange électronique bien connu $Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++}$ ([3]). L'existence d'un tel phénomène est confirmée par la mesure du facteur de pertes $\operatorname{tg}\delta$ qui permet de déterminer l'énergie d'activation : W = 0,2 eV pour $k = 1$. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés dans les ferrites de Ni-Zn.

Le phénomène à l'ambiante présente un maximum qui se situe sensiblement à la même température pour les différentes valeurs de k, et dont l'amplitude augmente avec k, donc avec la concentration en lacunes. On n'a pas trouvé pour $\operatorname{tg}\delta$ de relaxation correspondante. L'énergie d'activation ($0,4 < W < 0,5$ eV) déterminée par la méthode de Rathenau ([4]) est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les ferrites de Ni-Zn par la même méthode. Au moyen de $\operatorname{tg}\delta$ on avait trouvé 0,8 eV pour les ferrites de Ni-Zn. De toute façon, le phénomène à l'ambiante est semblable à l'effet trouvé dans les ferrites de Ni-Zn.

Enfin à plus haute température entre 100 et 200°C, on observe un troisième phénomène de relaxation dont l'amplitude maximale croît

avec k. Ce maximum se décale vers des températures plus élevées lorsque k augmente et l'influence des lacunes n'apparaît pas ici clairement.

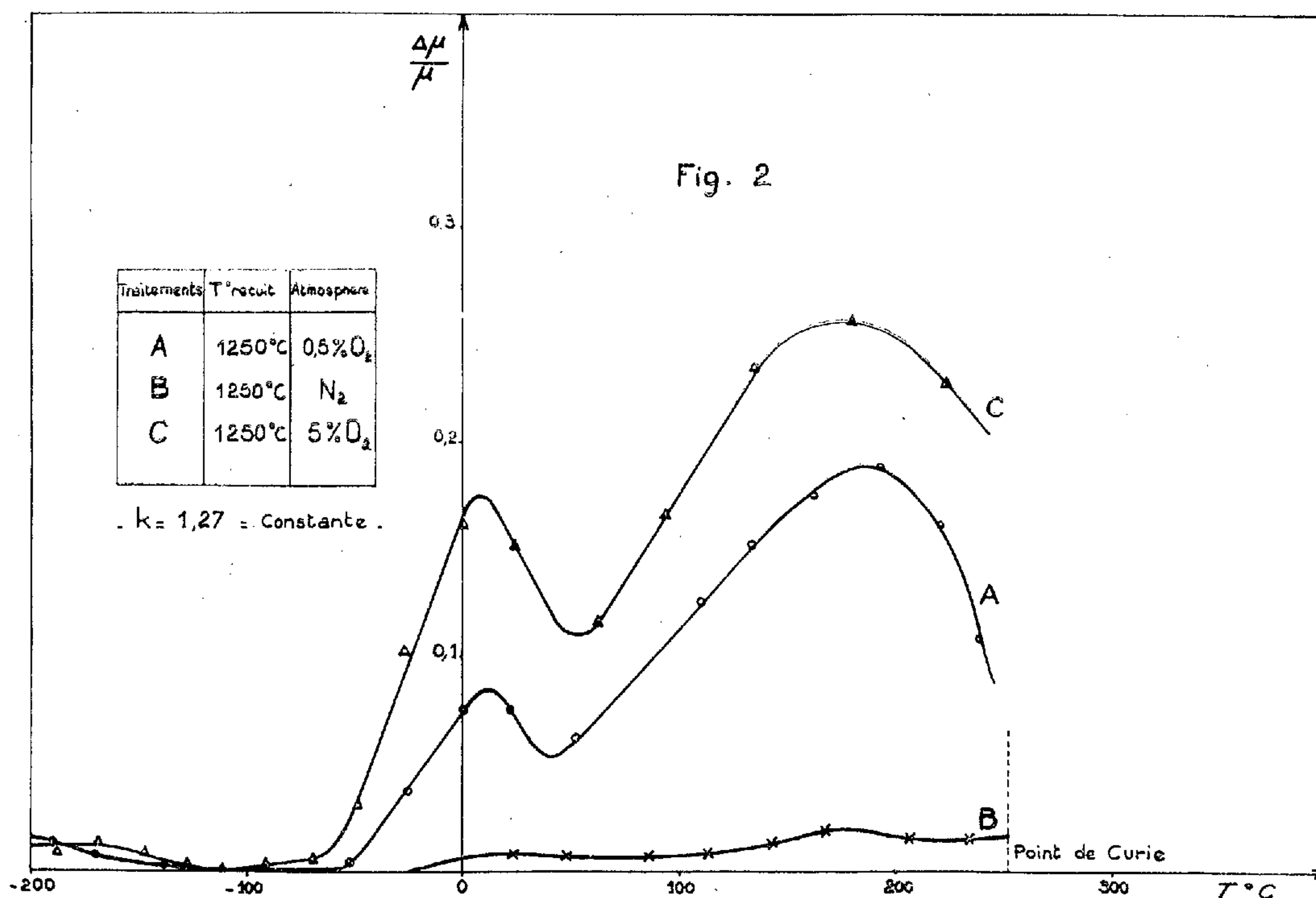
Pour préciser cet effet, nous avons utilisé la méthode de réduction et réoxydation d'un échantillon déjà employée pour un ferrite de Ni-Zn ([2]). L'échantillon ($k = 1{,}27$) fritté initialement à 1250°C dans l'azote à 0,5 % d'oxygène est recuit dans l'azote pur à 1250°C pendant 4 h. Ce traitement provoque une réduction du Fe^{3+} en excès et la disparition presque complète



des lacunes. L'intensité des phénomènes au-dessus de 0°C diminue brusquement (*fig.* 2). Après réoxydation dans une atmosphère plus oxydante que l'atmosphère initiale (azote + 5 % de O_2 — 1250°), les phénomènes réapparaissent sensiblement aux mêmes températures qu'auparavant, mais les valeurs de $\Delta\mu/\mu$ ont beaucoup augmenté. Ainsi la relaxation entre 100 et 200°C dans les ferrites de Mn-Zn, est différente de celle des ferrites de Ni-Zn à haute température. Dans le cas présent, le phénomène a lieu à une température beaucoup moins élevée, le déplacement du maximum en fonction de k se fait en sens contraire de celui observé dans les ferrites de Ni-Zn et l'augmentation de la concentration en lacunes décale le maximum de $\Delta\mu/\mu$ vers des températures plus basses de façon beaucoup moins considérable.

L'étude de ferrites de manganèse (qui sera publiée plus tard) à point de Curie plus élevé montre qu'il existe un maximum de $\Delta\mu/\mu$ à haute température indépendamment de celui observé entre 100 et 200°C.

Dans les échantillons étudiés, il paraît probable qu'à la relaxation obtenue entre 100 et 200°C soit superposé le début d'une relaxation à plus haute température, laquelle n'est pas observable à cause du point de Curie. Cette superposition rend alors impossible la détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Rathenau.



En conclusion, dans les ferrites de Mn-Zn étudiés, il existe au moins deux phénomènes de relaxation dus à une diffusion d'ions par l'intermédiaire des lacunes et un phénomène dû à l'échange électronique $Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++}$.

Le phénomène à l'ambiante est semblable à celui des ferrites de Ni-Zn et est probablement de même origine.

Le phénomène au-dessus de 100°C est différent de la relaxation à haute température observée dans les ferrites de Ni-Zn.

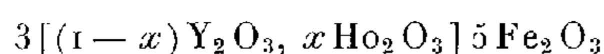
(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) A. MARAIS et TH. MERCERON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2511.
(2) A. MARAIS et TH. MERCERON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3553.
(3) E. J. W. VERWEY et J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, n° 6, 1936.
(4) G. W. RATHENAU, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 3, 1958, p. 239-242.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés des grenats mixtes d'yttrium-holmium.* Note (*) de MM. **Avénir Vassiliev**, **Jean Nicolas** et **Mieczyslaw Hildebrandt**, transmise par M. Louis Néel.

Les moments à saturation des substances correspondant à la formule

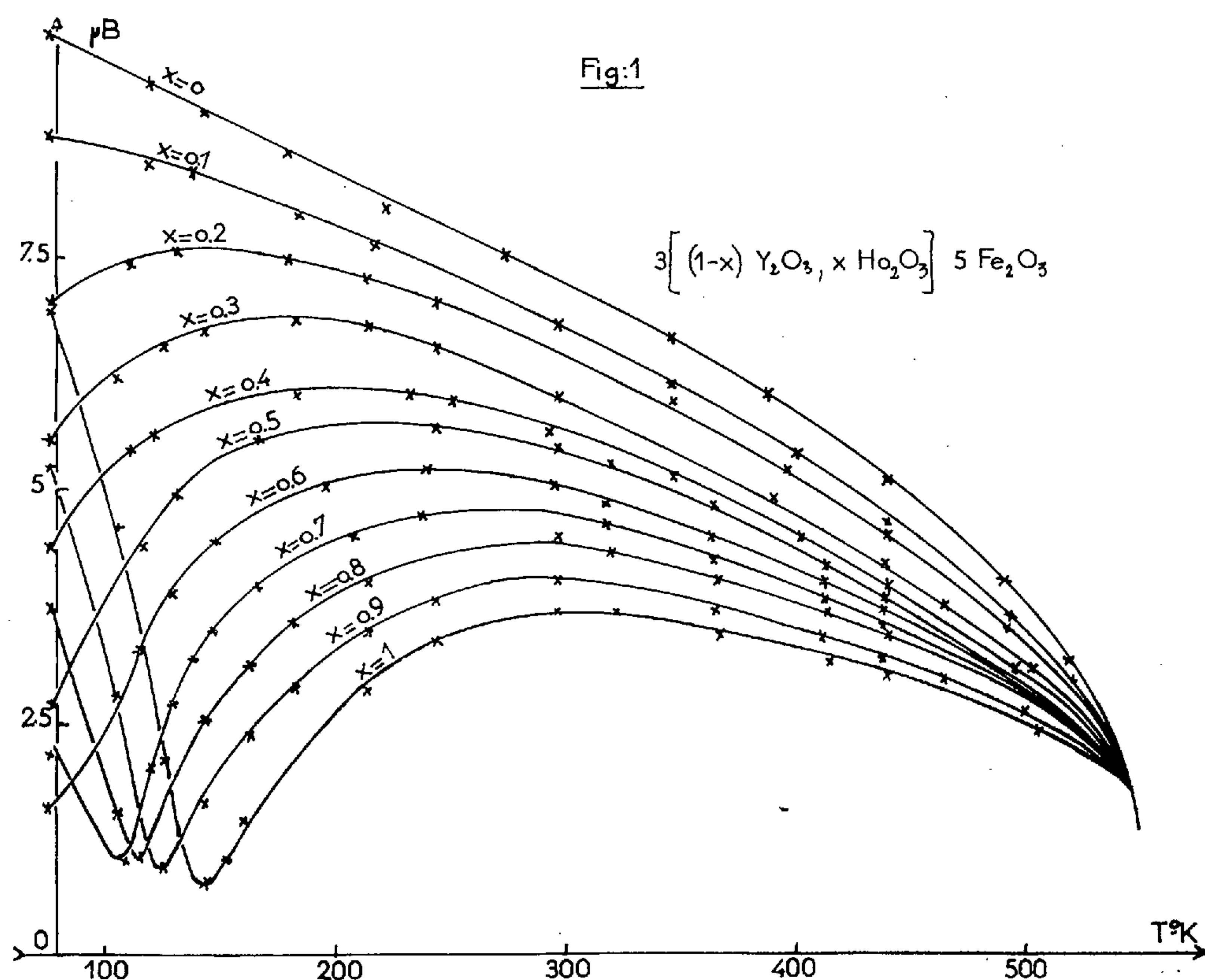


$$3[(1-x)\,Y_2O_3,\ x\,Ho_2O_3]\,5\,Fe_2O_3$$

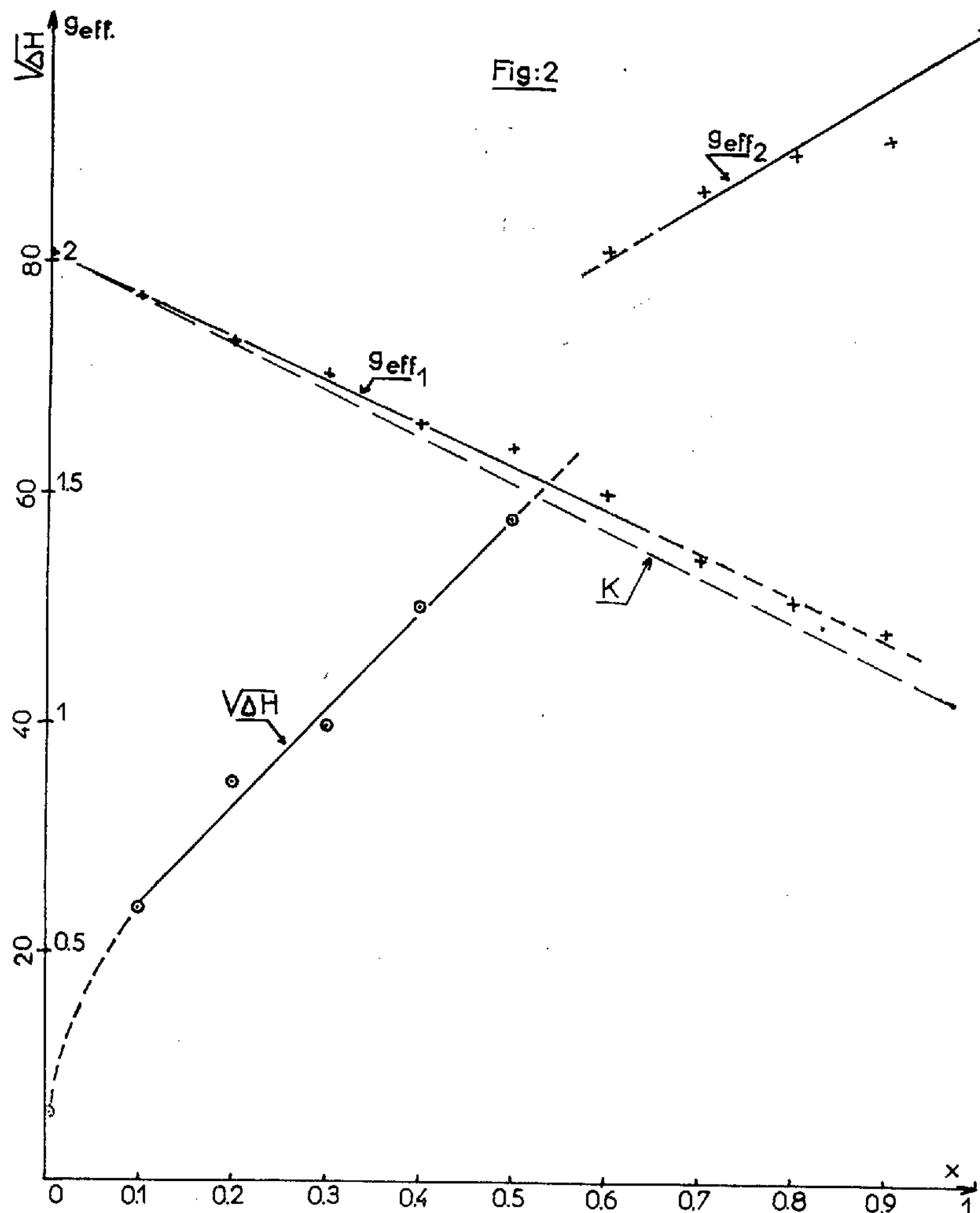
ont été mesurés en fonction de la température. Les points de Curie et de compensation en ont été déduits. Les valeurs des facteurs gyromagnétiques efficaces et des largeurs des raies de résonance ont été mesurées à 9 535 Mc/s. Les résultats sont discutés.

Les substances répondant à la formule $3[(1-x)\ Y_2O_3,\ x Ho_2O_3]\ 5 Fe_2O_3$ avec $x = (0,\ 0{,}1,\ \ldots,\ 0{,}9,\ 1)$ ont été préparées par le frittage à 1350°C pendant 3 h d'oxydes de pureté garantie supérieure à 99,9 %. Les oxydes ont été au préalable mélangés, broyés et calcinés à 900°C.

Les mesures des moments $\sigma_{\mu b}$ ont été effectuées par la méthode de Weiss dans un champ de 7 000 Oe, entre 78°K et le point de Curie, avec une précision meilleure que 2.10^{-2}. Les températures ont été mesurées avec une erreur de $\pm$ 2°K. Les résultats ont été portés sur les courbes de la figure 1.



La valeur du moment pour $x = 0$, extrapolée à 0°K donne $\sigma_{\mu b}(0) = 10{,}0\ \mu b$ ce qui, compte tenu de la précision de la mesure, est un excellent accord avec la valeur théorique : 10 μb.



Comme dans d'autres cas semblables, aux points de compensation, les courbes expérimentales n'atteignent pas la valeur zéro. Ceci peut être expliqué par le fait qu'on n'a pas tenu compte du terme dû à la susceptibilité paramagnétique et par une légère dispersion dans la répartition locale des ions Y^{+++} et Ho^{+++}.

Les points de Curie et les points de compensation sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

x	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
θ_f (°K)	556	556	557	558	558	558	556	557	557	559	558
θ_c (°K)	–	–	–	–	–	–	–	106	116	128	144

Ces points de compensation varient pratiquement linéairement en fonction de x, ce qui est explicable par la théorie de L. Néel [1].

Les valeurs du facteur gyromagnétique efficace g_{eff}, de la largeur de la ligne de résonance ΔH, mesurées à la température ambiante à 9 535 Mc/s, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

x	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.
g_{eff_1}	2,028	1,929	1,831	1,766	1,655	1,602	1,5	1,3	1,27	1,2
g_{eff_2}	–	–	–	–	–	2,02	2,16	2,24	2,27	2,52
Précision	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
ΔH (Oe)	40	594	1210	1516	2700	3350	–	–	–	–

Les valeurs de g_{eff_1} et de g_{eff_2} correspondent à deux maximums distincts de la courbe de résonance ferrimagnétique.

La variation linéaire en fonction de x de g_{eff_1} est proche de la droite K (*fig.* 2) tracée suivant la théorie de C. Kittel [2]. L'origine de g_{eff_2} n'a pas été expliquée. La variation de $\sqrt{\Delta H}$ en fonction de x (*fig.* 2) est sensiblement linéaire.

Ces résultats ont la même allure que ceux trouvés dans le cas des grenats mixtes yttrium-dysprosium [3].

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) L. Néel, *Ann. Phys.*, 12e série, 4, mars-avril 1948, p. 137-198.

(2) C. Kittel, *Phys. Rew.*, 115, no 6, septembre 1959, p. 1587-1590.

(3) A. Vassiliev, J. Nicolas et M. Hildebrandt, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2681.

(*Département de Recherches physicochimiques, Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil, Puteaux, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Dispositif de programmation continue des températures.* Note (*) de MM. **Marc Richard**, **Renaud Isaac** et **Lucien Eyraud**, présentée par M. Francis Perrin.

L'analyse thermique différentielle et la microanalyse calorimétrique nécessitent la réalisation de programmes de températures d'enceintes chauffantes suivant une fonction définie du temps. Les systèmes de régulation par « tout ou rien » et « tout ou peu » fonctionnent par apport discontinu d'une énergie d'appoint fixée à l'avance et indépendante de l'écart entre la température de l'enceinte et celle prescrite par le programme (1). Nous proposons un dispositif de commande continue des thyratrons solide au silicium par déphasage variable d'impulsions asservi à l'amplitude d'un signal d'erreur. Les systèmes existants ne permettent pas, dans toute la gamme de températures du programme, une commande précise de la puissance utile par déphasage continu (2) de 0 à 180° sans modification des éléments du régulateur. Utilisé jusqu'à 700°C, le système ci-dessous proposé présente une ondulation de température inférieure à 5/100e de degré centigrade autour de la valeur prescrite.

Les capteurs de température tels que les éléments thermorésistants, ne permettent pas d'obtenir des variations de phase continues supérieures à $\pi/2$ au moyen de réseaux déphaseurs à constantes localisées (r, L, C). Pour s'affranchir de cet inconvénient, on a transformé la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone en une variation de phase d'une impulsion, par l'intermédiaire d'un « trigger » de Schmidt jouant le rôle d'un modulateur de phase.

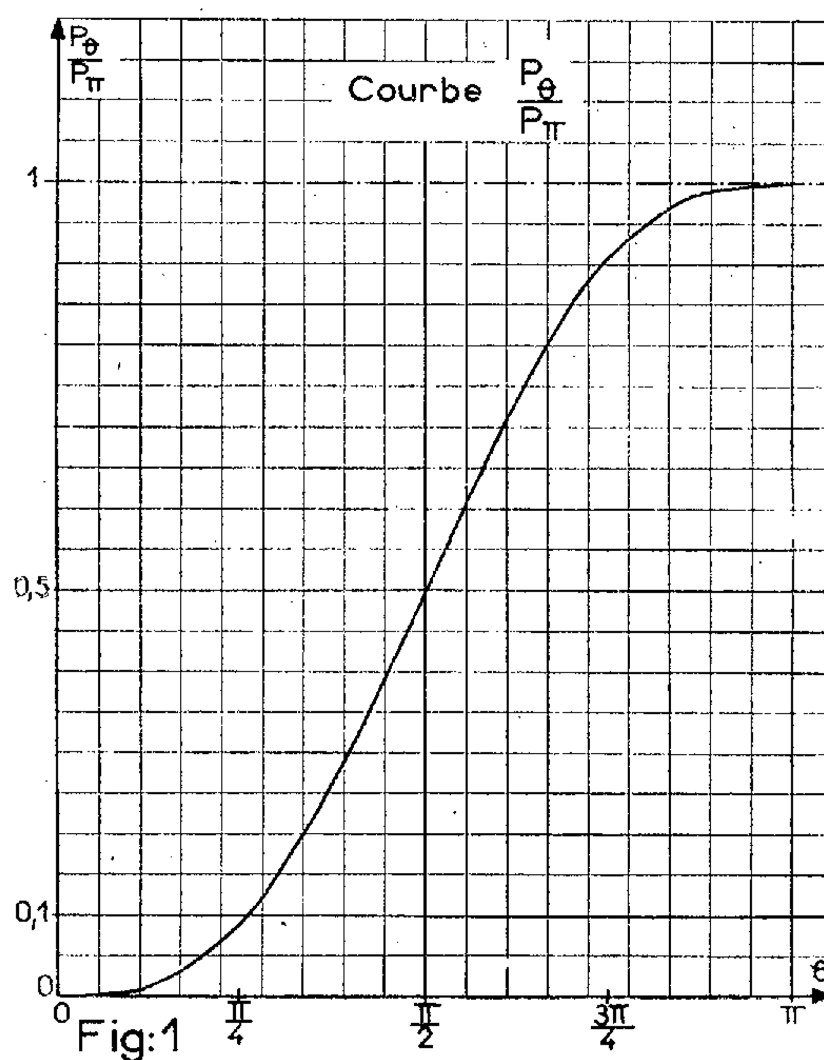


Fig: 1

Les avantages du système sont les suivants :

a. La sensibilité du régulateur est variable à volonté par modification de la hauteur des dents de scie commandant le trigger ;

b. Le déphasage obtenu est une fonction linéaire de la tension d'erreur. Le domaine de linéarité, dans l'exemple correspondant à la figure 2 se

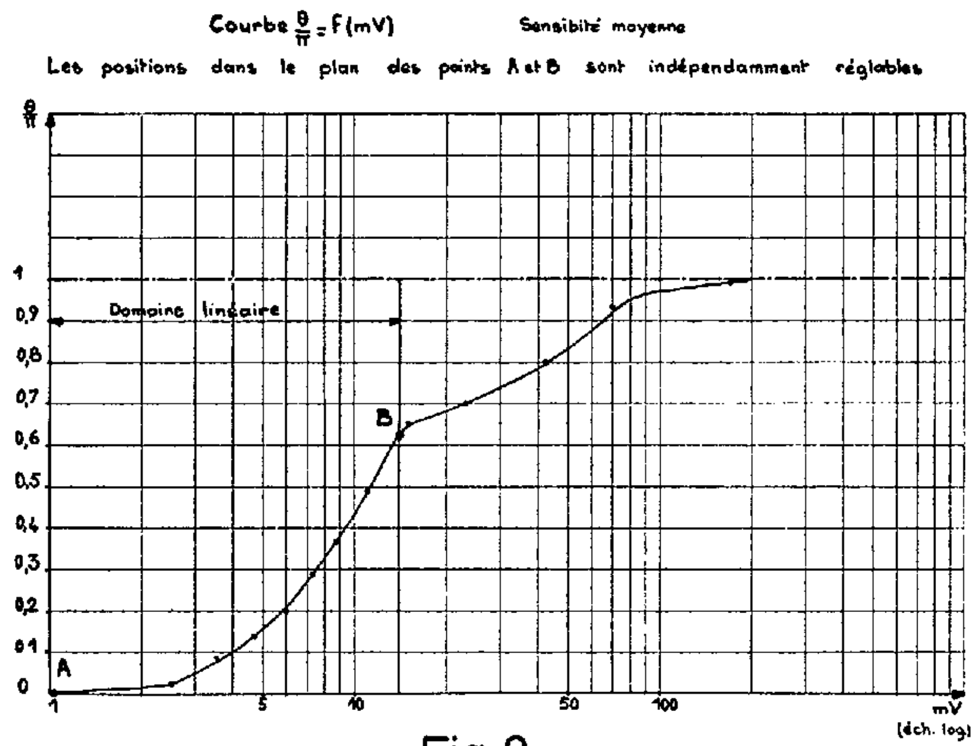
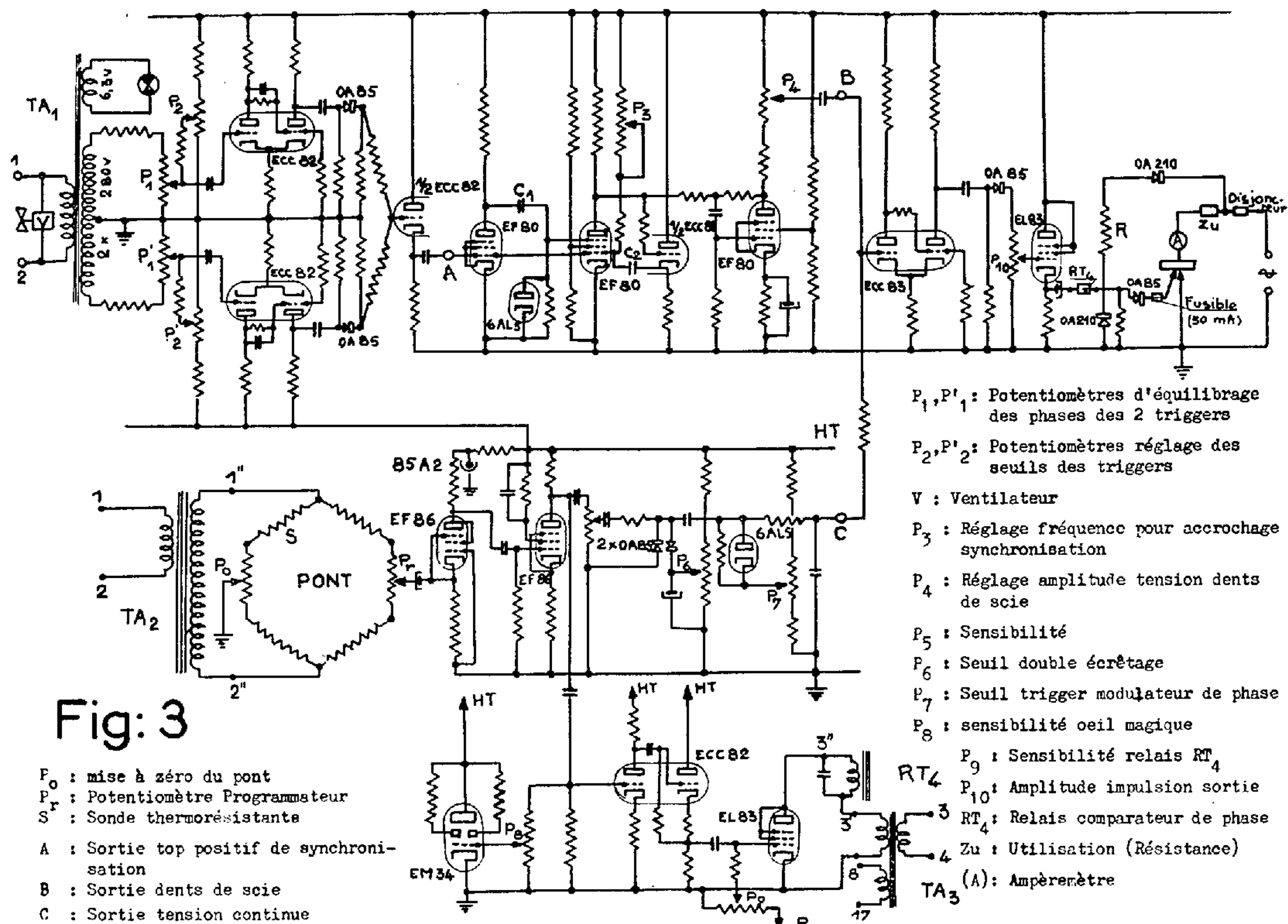


Fig: 2

situe entre 0 et 10 mV. Il peut être déplacé dans l'échelle des tensions, réduit ou augmenté ;



ENSEMBLE ÉLECTRONIQUE DE PROGRAMMATION CONTINUE

c. La sensibilité maximale obtenue correspond à un déphasage de 180° pour une tension d'erreur de 3 mV.

Le capteur de température utilisé est une sonde thermorésistante en platine. La disposition géométrique des éléments détecteurs à l'intérieur de l'enceinte joue un rôle très important dans la constante de temps du servomécanisme et dans l'écart systématique entre la température vraie et la température prescrite par le programme. Une étude préliminaire permet de corriger cet écart systématique. La stabilité du système dépend étroitement de la stabilité propre de l'alimentation haute tension des tubes électroniques.

La figure 1 représente le rapport de la puissance moyenne utile à la puissance maximale en fonction de l'angle de passage du courant.

La figure 2 est un exemple donnant la courbe représentative du déphasage en fonction de la tension d'erreur dans des conditions déterminées de sensibilité.

La figure 3 donne le schéma d'une réalisation électronique suivant le principe proposé. Cette commande de régulation est susceptible d'applications nombreuses et variées aux servomécanismes et à l'amplification des phénomènes lentement variables.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. KRETZMANN, *Électronique industrielle*, Dunod, 1957.

(2) Y. DOUCET et P. CHAUCHEFOIN, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 131 A.

(*Institut National des Sciences appliquées* et *Commissariat à l'Énergie atomique.*)

OPTIQUE. — *Influence sur les constantes optiques d'une variation de libre parcours moyen des électrons dans des cristallites métalliques de forme sphérique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre David** et **Pierre Dumontet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans le cadre des études que nous poursuivons sur les propriétés des métaux en couches très minces ([1]), ([2]), ([3]), nous avons été amenés à étudier comment la diminution du libre parcours moyen des électrons dans les cristallites d'une couche métallique granulaire pouvait entraîner des variations des constantes optiques intrinsèques des grains, hypothèse déjà émise par de nombreux auteurs ([4]), ([5]), ([6]). Nous nous intéresserons à des cristallites dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur ou inférieures au libre parcours moyen l dans le métal massif. Nous nous proposons de donner ici les conclusions auxquelles nous arrivons avec des cristallites sphériques placées dans un champ électromagnétique de composante électrique $\mathcal{E} = \mathrm{E}e^{j\omega t}$ suivant Ox.

1. *Hypothèses.* — Nous supposons tout d'abord qu'il existe, dans les cristallites, un nombre d'électrons libres assez grand pour permettre d'écrire l'équation de Boltzmann. Ces cristallites sont des sphères de rayon r_0. Nous prenons un champ électrique uniforme à l'intérieur du cristallite (ce qui implique $r_0 \ll \lambda$). Nous négligeons les forces de nature magnétique. Nous supposons que les électrons sont diffusés de façon isotrope par les parois du grain. La fonction de distribution des électrons s'écrit $f = f_0 + f_1$ avec

$$(1)\qquad f_0 = \frac{2m^3}{h^3}\,\frac{1}{1+e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{k\mathrm{T}}}},$$

$$(2)\qquad \varepsilon = \frac{1}{2}mv^2;$$

v est la vitesse d'un électron; h la constante de Planck; k la constante de Boltzmann; m la masse de l'électron; f_1 est une fonction de v et de r_0 qu'il s'agit de déterminer et qui est petite devant f_0.

L'équation de Boltzmann s'écrit alors

$$(3)\qquad -\frac{\partial f}{\partial v_x}\,\frac{e}{m}\,\mathrm{E}e^{j\omega t} + \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{f}{\tau} = a - b;$$

e est la charge de l'électron; τ, le temps de relaxation dans le métal massif; a et b sont respectivement le nombre d'électrons dont la vitesse a des composantes entrant et sortant du domaine v_x, $v_x + dv_x$; v_y, $v_y + dv_y$; v_z, $v_z + dv_z$ dans l'unité de temps.

2. *Détermination de la fonction de distribution.* — Le calcul de a et b conduit à écrire l'équation (3) sous la forme suivante en tenant compte de (1) et des hypothèses faites précédemment :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial v}\frac{v_x}{v}\frac{e}{m}\mathrm{E}\,e^{j\omega t}+\frac{\partial f_1}{\partial t}+\frac{f_1}{\tau}=\frac{v}{2r_0}\left\{f_1-\frac{3}{8\pi}\iiint f_1\sin^2\alpha\,dv_x\,dv_y\,dv_z\right\}. \tag{4}$$

(α est l'angle des directions de la vitesse avant et après le choc sur les parois du grain).

L'équation (4) permet de déterminer f_1; la solution est de la forme

$$f_1=\frac{e}{m}\mathrm{E}\,e^{j\omega t}v_x f(v), \tag{5}$$

$$f(v)=\frac{\partial f_0}{\partial v}\frac{1}{v}\frac{1}{j\omega+\frac{1}{\tau}+\frac{v}{2r_0}}. \tag{6}$$

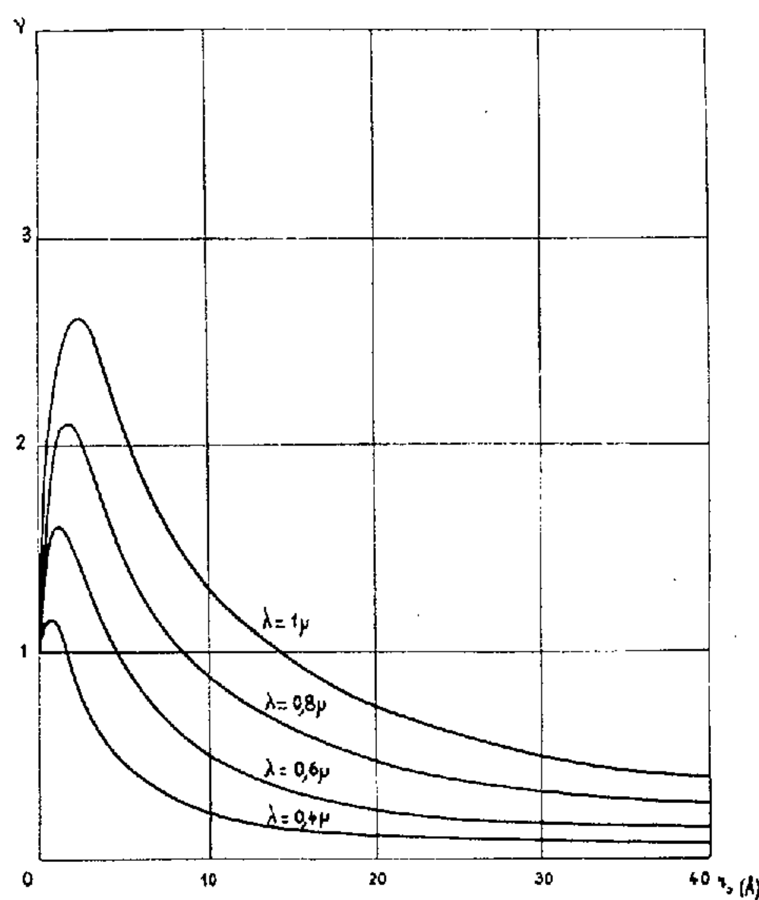


Fig. 1.

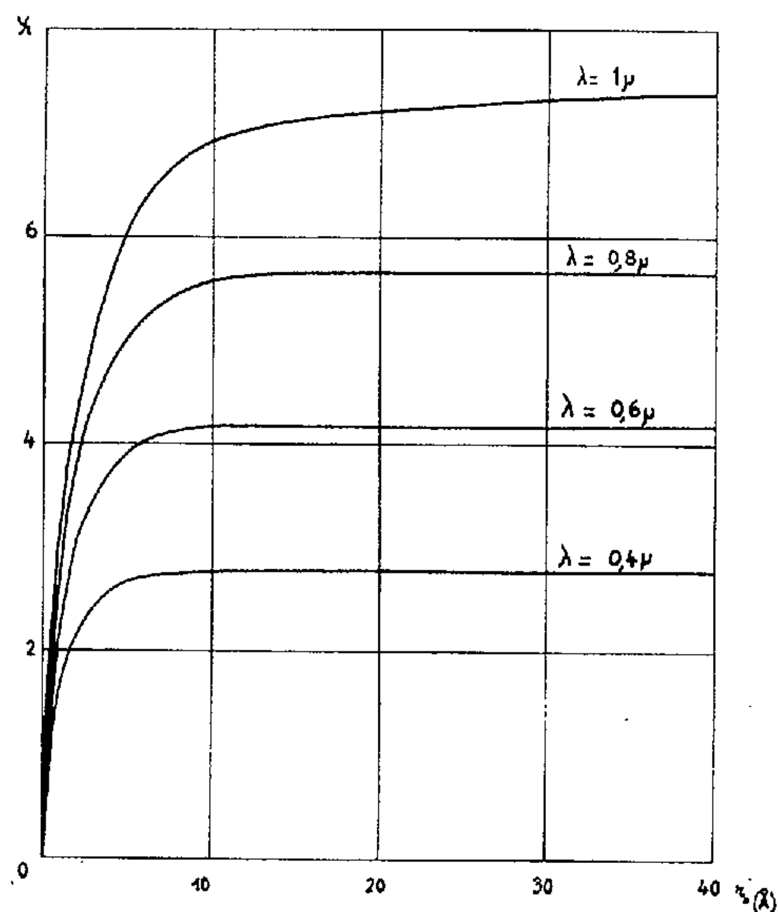


Fig. 2.

3. *Calcul de la densité de courant.* — Compte tenu de (5) et (6), le courant, suivant la direction du champ électrique, est donné par

$$i_x=\frac{8\pi}{3}\frac{m^2e^2}{h^3}\frac{\bar{v}^3}{j\omega+\frac{1}{\tau}+\frac{\bar{v}}{2r_0}}\mathcal{E}=\mathrm{N}\frac{e^2}{m}\frac{1}{j\omega+\frac{1}{\tau}+\frac{\bar{v}}{2r_0}}\mathcal{E}, \tag{7}$$

$\bar{v}$ étant la vitesse des électrons au niveau de Fermi, cela revient à prendre un libre parcours moyen $\mathrm{L}=2l r_0/(l+2r_0)$, l étant le libre parcours moyen des électrons dans le métal massif.

4. *Influence sur les constantes optiques.* — Des équations de Maxwell et de l'équation d'interaction $i = \sigma\mathcal{E}$, on tire

$$(8)\qquad \left\{\begin{array}{l} \nu^2 - \varkappa^2 = 1 - \dfrac{1}{\varepsilon_0} N \dfrac{e^2}{m} \dfrac{1}{\dfrac{\bar{v}^2}{L^2} + \omega^2}, \\[2ex] 2\nu\varkappa = \dfrac{1}{\varepsilon_0} N \dfrac{e^2}{m} \dfrac{\bar{v}}{L\omega} \dfrac{1}{\dfrac{\bar{v}^2}{L^2} + \omega^2}. \end{array}\right.$$

Les figures 1 et 2 donnent les variations de ν et $\varkappa$ en fonction de r_0 pour diverses longueurs d'onde du visible et de l'infrarouge dans le cas de cristallites d'argent pour lesquels nous avons pris : $\bar{v} = 1{,}4.10^8$ cm/s; $l = 570$ Å. Ces courbes montrent que — avec les hypothèses que nous avons faites — les constantes optiques intrinsèques des grains restent celles du métal massif jusqu'à des valeurs de r_0 faibles; les constantes optiques commencent à varier lorsque L devient de l'ordre de grandeur de $\bar{v}/\omega$, soit $L \simeq 0{,}75.10^{-3}\,\lambda$. Dans le spectre visible, cela correspondrait à des dimensions $2r_0$ de l'ordre de la maille atomique. Pour $\lambda = 1\,\mu$, à $2r_0 = 8$ Å et pour $\lambda = 5\,\mu$, à $2r_0 = 40$ Å.

Ceci montre que, pour des radiations infrarouges de longueurs d'ondes supérieures à quelques microns, on devrait pouvoir, pour des couches métalliques minces à structure granulaire, mettre en évidence de grandes variations des constantes optiques. Au contraire, pour des radiations du spectre visible, les constantes optiques seraient pratiquement les mêmes que celles du métal massif.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) M. Perrot et J.-P. David, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 194.

(2) J.-P. David et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 260, 1960, p. 518.

(3) J.-P. David, *Publications Scientifiques de l'Université d'Alger*, 5, n° 2, 1959.

(4) H. Wolter, *Z. Physik*, 113, 1939, p. 547.

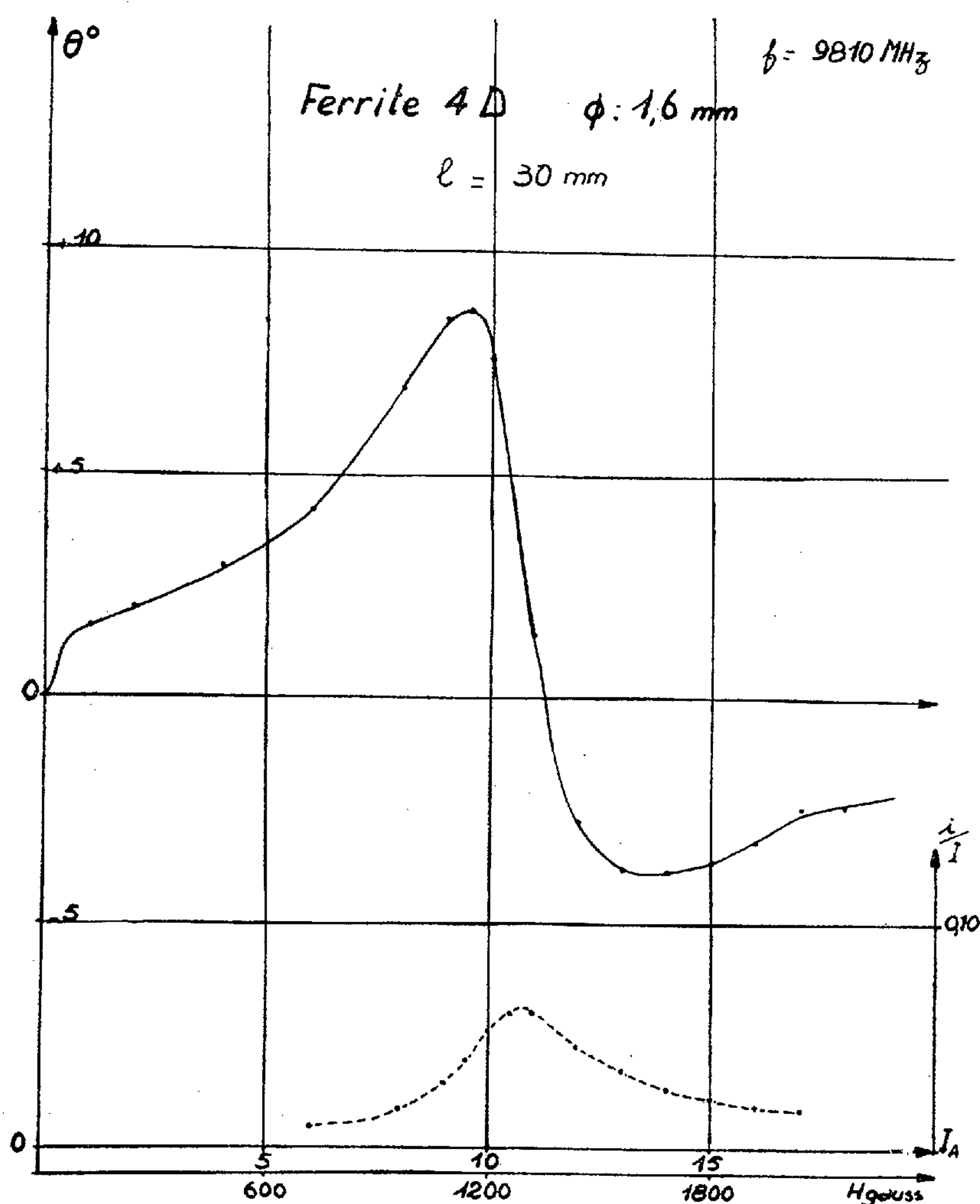
(5) L. G. Schultz, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 540.

(6) F. Grard, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 414.

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Anomalies d'effet Faraday, présentées à la résonance, par divers ferrites, dans la bande des* 10 GHz. Note (*) de Mlle **Marie-Claire Vigneron**, présentée par M. Gaston Dupouy.

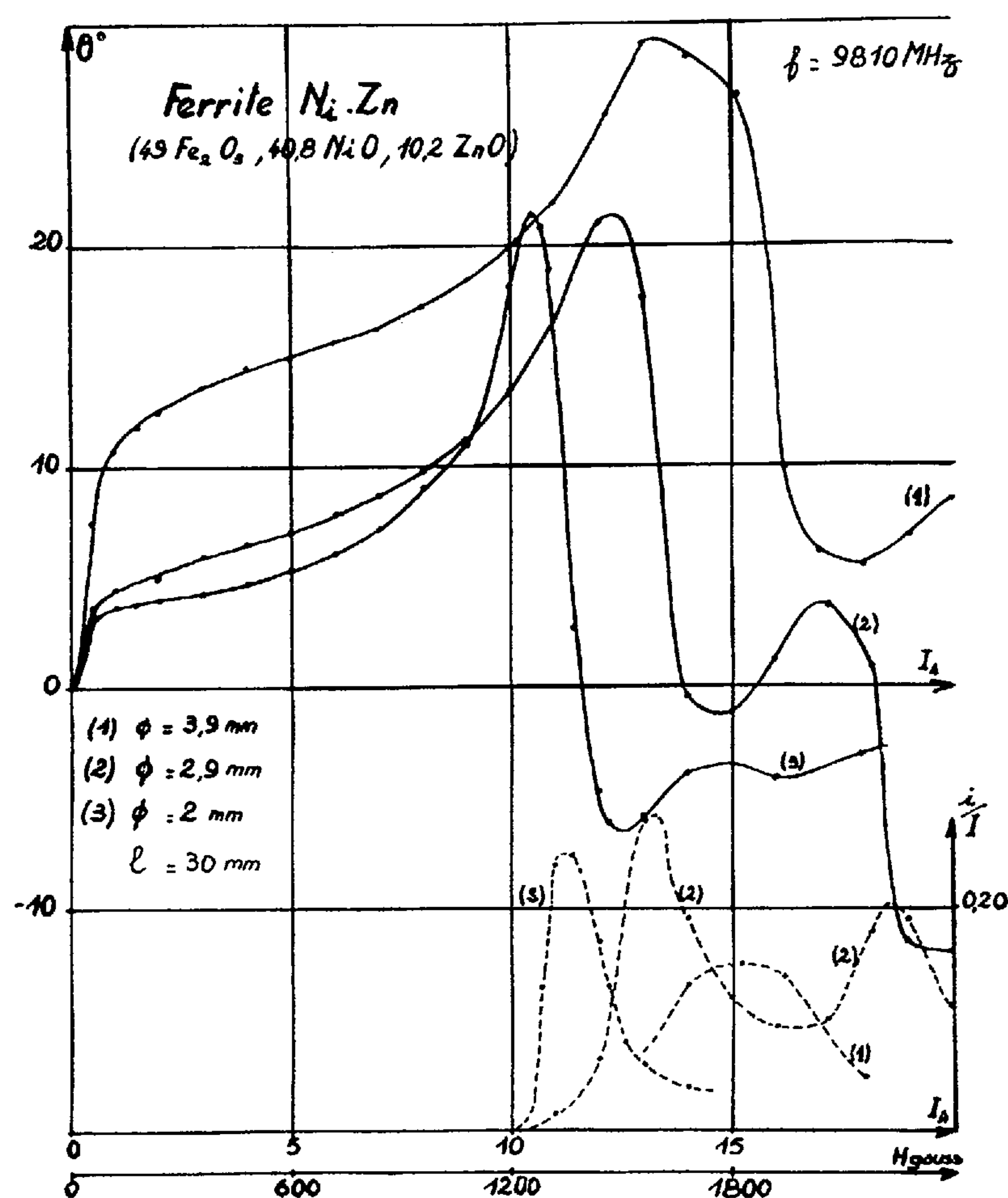
L'auteur décrit les « anomalies » de pouvoir rotatoire magnétique présentées, à la résonance, dans la bande des 3 cm, par divers bâtonnets cylindriques de ferrites : ferroxcube 4 D, ferrites Ni-Zn et ferrites Ni.

J'ai effectué des mesures de pouvoir rotatoire magnétique, dans la bande des 3 cm, avec un polarimètre hertzien, à guide cylindrique de diamètre intérieur 29 mm, dont le détail sera décrit ailleurs. Ce polarimètre est alimenté par un klystron 2 K 25 et comporte un analyseur tournant avec dispositif d'amplification du signal détecté. Il est muni d'une « bobine de champ » alimentée en courant continu et refroidie par circulation d'eau.



Graphique *a*.

On sait ([1]) que les « anomalies » d'effet Faraday observables dans la région de résonance magnétique sont très analogues aux anomalies de pouvoir rotatoire magnétique observées en optique sur les solutions paramagnétiques, dans leur région d'absorption. Elles consistent dans une variation en S du pouvoir rotatoire θ, accompagnée d'une ellipticité (caractérisée par le rapport i/I des réponses de l'analyseur lors des pointés du petit et du grand axe de l'ellipse émergente).



Graphique *b*.

Cette ellipticité passe par un maximum à l'aplomb du point d'inflexion de la courbe des θ.

J'ai pu en essayant de nombreux bâtonnets cylindriques de ferrites, de diverses origines et dimensions, sélectionner les cas simples suivants :

a. Ferroxcube 4D (50 Fe_2O_3, 40 NiO, 10 ZnO) :

$$\Phi = 1,6 \text{ mm}, \qquad l = 30 \text{ mm};$$

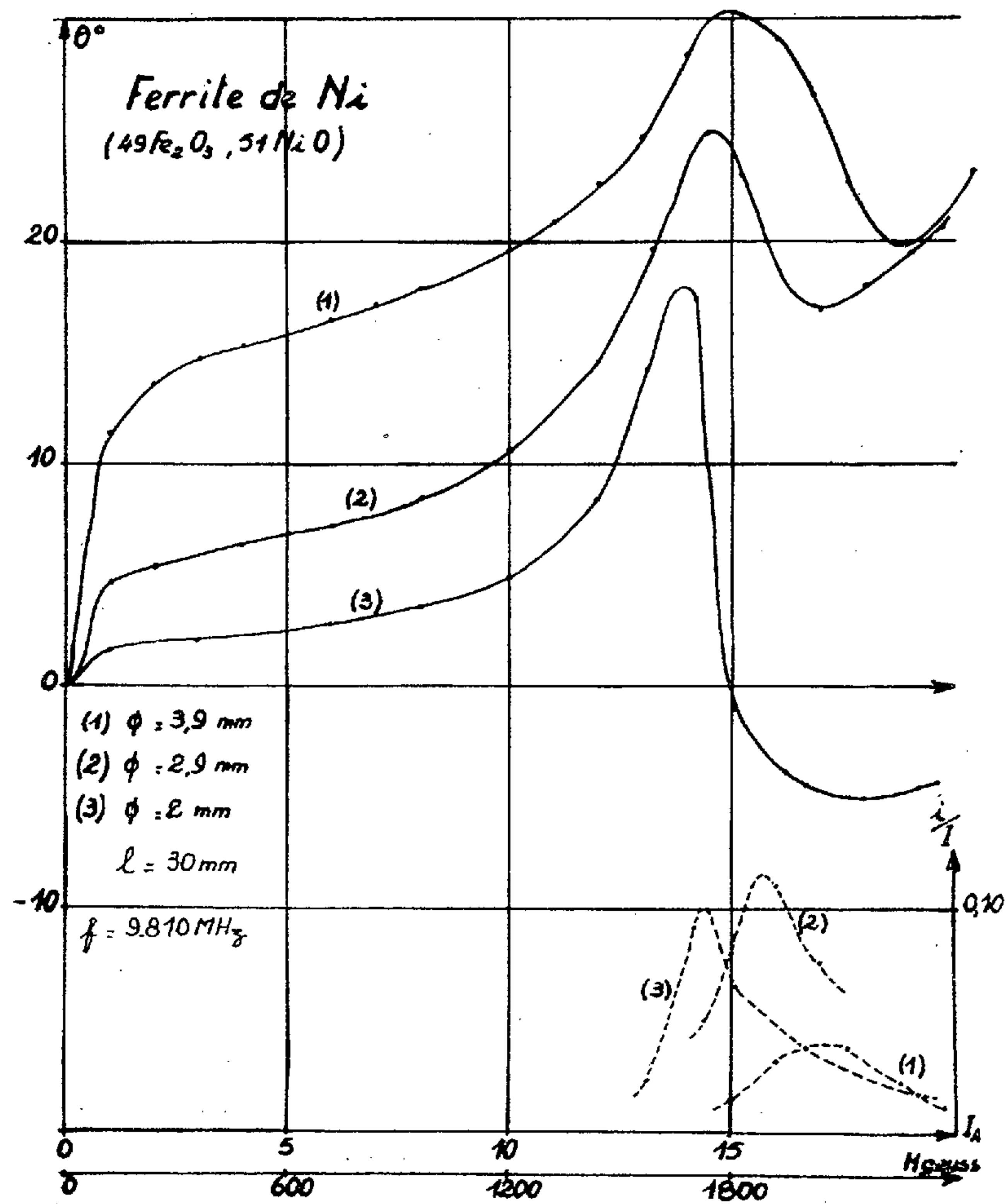
b. Ferrite de Ni-Zn [2] (49 Fe_2O_3, 40,8 NiO, 10,2 ZnO) :

$\Phi = 3{,}9$, 2,9 et 2 mm, $l = 30$ mm ;

c. Ferrite de Ni [2] (49 Fe_2O_3, 51 NiO) :

$\Phi = 3{,}9$, 2,9 et 2 mm, $l = 30$ mm.

Ces divers ferrites donnent lieu aux observations consignées dans les graphiques *a*, *b* et *c*, qui nous paraissent particulièrement typiques.



Graphique *c*.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) A. GOZZINI, *Cahiers de Physique*, 11, 1957, p. 126.

(2) Échantillons fournis à notre laboratoire par M. Guillaud, Directeur de recherches au C. N. R. S. à Bellevue.

(*Laboratoire d'Optique ultrahertzienne, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Dispersion diélectrique dans les cristaux de fluorure de lithium.* Note (*) de M. **Hubert Curien** et Mlle **Cécile Petitjean**, présentée par M. Jean Wyart.

Des pertes diélectriques peuvent être mises en évidence dans des échantillons monocristallins de fluorure de lithium trempés à partir de 300°C. Un recuit, suivi d'un abaissement très lent de la température, fait de nouveau disparaître les pertes. Les impuretés divalentes qui, par association avec des lacunes d'ions lithium, forment des complexes dipolaires responsables de la relaxation diélectrique, se trouvent donc inhibées dans les cristaux recuits et très lentement refroidis.

C'est Breckenridge ([1]) qui, le premier, a mis en évidence expérimentalement l'existence d'un phénomène de relaxation diélectrique dû à la présence d'impuretés cationiques divalentes dans les halogénures alcalins. Cette relaxation est attribuée aux changements d'orientation des complexes dipolaires formés par l'association d'un cation divalent en position de substitution et d'une lacune de cation monovalent.

Dryden et Rao ([2]) ont mis en évidence l'existence de pertes diélectriques de cette nature dans des monocristaux de LiF et ils ont étudié la variation de ces pertes en fonction de la température et de la fréquence. Ils ont montré, en particulier, qu'au domaine de relaxation observé correspond une énergie d'activation de 0,65 eV, identique à l'énergie d'activation de saut des lacunes de cations qu'on peut déduire des mesures de conductibilité électrique ([3]), ([4]).

Opérant sur des cristaux de deux provenances (Harshaw Cy et Conservatoire National des Arts et Métiers), nous avons constaté que, contrairement aux échantillons utilisés par Dryden et Rao, les nôtres ne présentaient pas de pertes diélectriques appréciables dans le domaine de 50 à 10^5 Hz. Pourtant le taux d'impuretés divalentes, de l'ordre de 5.10^{-5} à 10^{-4}, est du même ordre de grandeur que celui des échantillons de Dryden et Rao. Nous avons évalué ce taux d'impureté par analyse spectrographique d'une part (les impuretés divalentes sont essentiellement du magnésium) et d'autre part à partir de la valeur de la conductibilité électrique dans le domaine de température où cette conductibilité est encore essentiellement d'origine induite mais où tous les porteurs (lacunes d'ions lithium) sont pratiquement dissociés des impuretés divalentes qui les ont induits [dans ce domaine, la pente de la courbe $\log \sigma/(1/T)$ correspond à 0,65 eV] (Bergé, 1961). D'autre part, un calcul approché fait sur la base des formules théoriques de Lidiard ([5]) montre que, si toutes les impuretés divalentes étaient effectivement dispersées dans le réseau en positions intersticielles et assorties de leur lacune de lithium, la dispersion diélectrique devrait être mesurable, avec un maximum pour tang δ de l'ordre de 0,005 à température ordinaire. C'est donc que, dans les échantillons tels que nous les recevons, le magnésium est inhibé.

Pour faire cesser cette inhibition, il suffit de chauffer les échantillons de LiF à une température de l'ordre de 300°C et de les refroidir brusquement. Ce traitement thermique fait en effet apparaître un domaine de relaxation diélectrique, dont le diagramme de Cole et Cole est presque

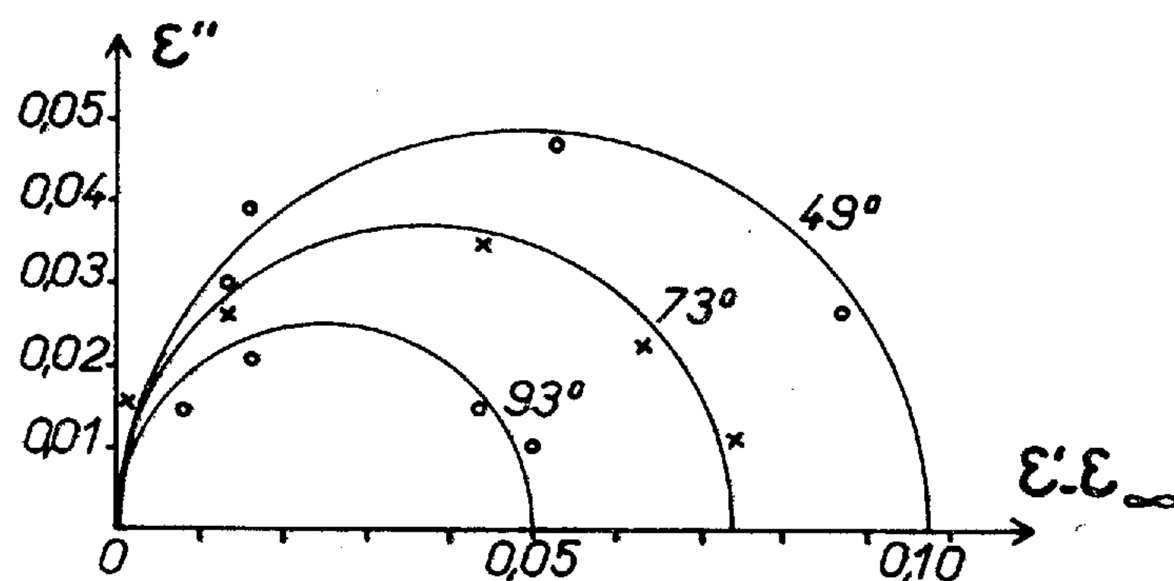


Fig. 1. — Diagrammes de Cole et Cole à diverses températures (dans le plan ε', ε'') du phénomène de relaxation diélectrique de lames cristallines de LiF trempées. La valeur absolue de la composante réelle ε' étant obtenue avec une précision moindre, nous avons tracé les diagrammes avec une origine commune pour ε_∞.

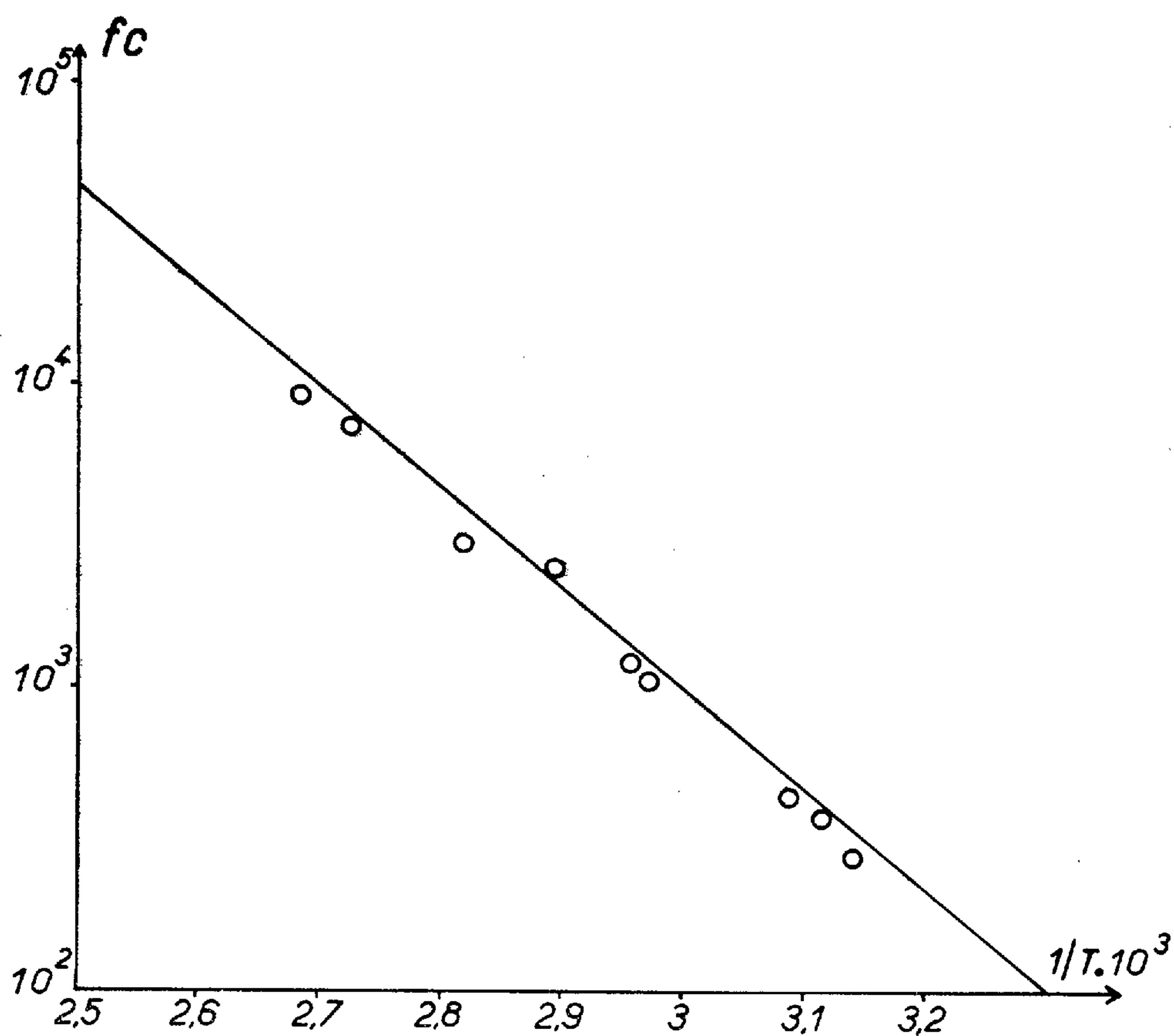


Fig. 2. — Fréquence du maximum de l'absorption diélectrique en fonction de 1/T. La droite est celle de Dryden et Rao. Les points correspondent à nos mesures.

parfaitement circulaire (*fig.* 1) et qui correspond exactement à celui qu'ont observé Dryden et Rao. Nous avons corrigé nos mesures de l'effet dû à la conductibilité en courant continu. Sur la figure 2 nous avons tracé, dans le diagramme représentant le logarithme de la fréquence critique en fonction de $1/T$ la droite donnée par Dryden et Rao et les points qui correspondent à nos mesures.

Un recuit des échantillons, suivi d'un refroidissement très lent suffit pour faire disparaître à nouveau pratiquement le phénomène de relaxation, donc pour inhiber à nouveau le magnésium.

On doit remarquer que cette inhibition du magnésium (ou plus généralement des impuretés divalentes) aux températures voisines de la température ordinaire permet également d'interpréter les résultats de conductibilité électrique obtenus par Bergé; il observe, en effet, dans le domaine de température de 30 à 200°C, où la conductibilité est d'origine induite et où les complexes sont en grande partie non dissociés [dans ce domaine, la pente de la courbe $\log \sigma/(1/T)$ est de $0{,}65 + 0{,}70/2$ eV, 0,70 eV étant l'énergie de dissociation du complexe] que tout se passe comme si la concentration en impuretés divalentes capables de former des complexes était bien inférieure à la teneur totale en impuretés divalentes de l'échantillon.

On doit donc conclure que, à température ordinaire, dans des échantillons bien recuits, la plupart des impuretés divalentes sont dans un état tel qu'elles ne peuvent former des complexes. On peut par exemple supposer que ces impuretés se sont associées à des crans de dislocations chargés négativement.

Une étude complémentaire des pertes diélectriques dans le fluorure de lithium irradié aux neutrons (6) a d'autre part permis de mettre en évidence des relaxations diélectriques dues à d'autres défauts dipolaires, créés par l'irradiation ou par traitement thermique après irradiation.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 959 et 18, 1950, p. 913.
(2) J. S. Dryden et N. Rao, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 222.
(3) Y. Haven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1471.
(4) P. Bergé, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog.*, 83, 1960, p. 57 et *Thèse*, Paris, 1961.
(5) A. B. Lidiard, *Hand. Physik.*, 20, n° 2, 1957, p. 312.
(6) J. Ricquebourg, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1960; H. Curien, J. Ricquebourg et C. Petitjean (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace de la décomposition du carbone* 12 *en trois particules* α *produite par des protons de* 90 MeV *et probabilité d'une structure* α *transitoire.* Note (*) de MM. **Henri Gauvin**, **Raymond Chastel** et **Léopold Vigneron**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons déterminé la section efficace de la réaction $^{12}C(p, p')\,3\alpha$ induite dans un empilement d'émulsions nucléaires par des protons de 90 MeV. La valeur obtenue est $\sigma = 5,4 \pm 0,9$ mb. Huit événements présentent une particule α d'énergie $E \geqq 30$ MeV. Une comparaison avec la section efficace totale de diffusion élastique $p - {}^4He$, nous a permis d'estimer une probabilité de présence d'une éventuelle structure α transitoire de 0,30 environ.

Les interactions de nucléons d'énergie élevée avec les noyaux de l'émulsion nucléaire sont particulièrement intéressantes à analyser lorsque le noyau donnant lieu à une étoile de désintégration peut être identifié avec certitude. Le processus $^{12}C(p, p')3\alpha$ se prête à une telle identification. Une étude à $Ep = 90$ MeV nous a permis d'effectuer une détermination de la section efficace de cette réaction. Un empilement d'émulsions nucléaires Ilford type « G spécial » a été exposé parallèlement au plan des feuilles d'émulsions à un faisceau canalisé de protons d'énergie moyenne 105 ± 3 MeV ([1]). Les feuilles d'émulsion avaient une épaisseur nominale de 400 μ; leur épaisseur exacte a été mesurée en quatre points de chaque feuille.

Les événements ont été recherchés dans la bande d'énergie 90 ± 5 MeV. Connaissant la direction du proton incident, les lois de conservation d'énergie et d'impulsion permettent de déterminer pour les événements dont trois branches secondaires identifiées sont entièrement contenues dans l'émulsion, l'énergie de la particule incidente, la direction et l'énergie de la quatrième particule secondaire sortant de l'émulsion (le proton diffusé dans la quasi-totalité des cas). Les étoiles de désintégration étaient attribuées au processus global $^{12}C(p, p')\,3\alpha$ lorsque les conditions suivantes étaient simultanément réalisées :

1. L'énergie calculée du proton incident était égale à 10 % près à la valeur mesurée connaissant l'énergie du nucléon incident à l'entrée dans la plaque et sa perte d'énergie jusqu'au point d'interaction.

2. Les angles calculés θ (angle projeté dans le plan de l'émulsion avec la direction du proton incident) et α (angle d'inclinaison par rapport au plan de l'émulsion) de la particule sortant de l'émulsion coïncidaient avec les angles mesurés à $\pm 3^o$ près.

3. La densité de grains de la trace sortant était compatible avec son énergie calculée.

Sur 204 événements éventuellement possibles soumis aux calculs d'identification, 61 ont été retenus et attribués à la réaction étudiée.

Mesure du flux de protons. — Le flux a été directement mesuré par dénombrement des traces horizontales apparaissant (en moyenne 90 à l'amplification choisie) dans un intervalle étalonné du champ. Une double numération des traces en aller et retour du mouvement vertical du microscope avec repérage assurait une efficacité très voisine de 100 %.

Les mesures ont été faites en différents points de la zone de recherche des événements à la fois dans sa largeur et parallèlement au front du faisceau.

Le flux moyen, ainsi déterminé, sur la face d'entrée de la zone dépouillée était de $7{,}5.10^5$ protons/cm^2 $\pm$ 4 %.

La concentration en carbone que nous avons utilisée est celle indiquée par Ilford, soit 0,277 g/cm^3.

Une correction d'échappement a été introduite pour tenir compte des événements réels dont deux traces secondaires au moins sortent de l'émulsion et qui, de ce fait, ne sont pas identifiables. Elle a été calculée à partir de la distribution des épaisseurs d'émulsion contenant trois traces secondaires des événements. Cette correction est de 14 %.

La correction liée à l'efficacité du dépouillement a été déterminée par des tests d'un deuxième dépouillement par les mêmes observateurs, tests effectués sur les événements réels retenus. L'efficacité de détection était de 74 %. Les pertes s'expliquent par le fait que la rareté des événements nous a conduit à observer à un faible grossissement, un volume d'émulsion relativement important (0,86 cm^3), encombré de traces de protons et d'interactions d'autres types que celui étudié.

Le deuxième dépouillement montre que, dans ces conditions, des événements peuvent échapper à l'observation, en raison de leurs dimensions petites, de l'inclinaison des traces (en particulier celle du proton diffusé), de la confusion de deux traces α.

Résultats. — Corrections faites, nous obtenons pour la section efficace de ^{12}C (p, p') 3α à 90 MeV la valeur

$$\sigma = 5{,}4 \pm 0{,}9 \text{ mb}.$$

L'erreur indiquée comprend les erreurs statistiques ainsi que les incertitudes sur les corrections.

A. Samman (2) estime la section efficace à 33 et 22 mb respectivement à 180 et 340 MeV.

A. P. Zhdanov et P. I. Fedotov (3) dans une étude des désintégrations des noyaux de carbone (diamant dispersé dans l'émulsion) par des protons de 660 MeV donnent $\sigma = 16 \pm 4$ mb.

A la même énergie que nous, 90 MeV, pour ^{12}C (n, n') 3α, D. A. Kellogg (4) trouve $\sigma = 9{,}8 \pm 2$ mb.

Sur les 61 événements retenus, 8 présentent une particule α d'énergie au moins égale à 30 MeV. Si l'on suppose que ces particules résultent d'un choc du nucléon incident sur une structure temporaire α du noyau ^{12}C

avec éjection directe de celle-ci, on peut estimer la probabilité minimale de présence d'une telle structure. La section efficace totale de diffusion élastique p — ^{4}He à 95 MeV pour $E_\alpha \geq 30$ MeV a été déduite des résultats de W. Selove et J. M. Teem ([5]). Compte tenu du nombre maximal de structures α possibles (3) dans le noyau de ^{12}C, nous trouvons que la probabilité est de 0,30 environ. Cette estimation ne contredit pas les conclusions de P. E. Hodgson ([6]) et de V. I. Ostroumov et R. A. Filov ([7]) qui indiquent que pour les noyaux légers (C. N. O.) la probabilité de présence d'un complexe α est environ 0,50.

(*) Séance du 19 juin 1961.

([1]) Exposé à l'Institut Unifié de Recherches nucléaires de Doubno par le Professeur M. Mescheryakov.

([2]) A. Samman, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1958.

([3]) A. P. Zhdanov et P. I. Fedotov, *Soviet. Phys. J. E. T. P.*, 37 (10), 1960, p. 280.

([4]) D. A. Kellogg, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 224.

([5]) W. Selove et J. M. Teem, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1658.

([6]) P. E. Hodgson, *Nucl. Phys.*, 8, 1958, p. 1.

([7]) V. I. Ostroumov et R. A. Filov, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 37 (10), 1960, p. 457.

(*Laboratoire de Physique nucléaire,
Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Physique nucléaire et théorique,
Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du gaz surnageant l'eau pure ou les solutions soumises aux ultrasons.* Note (*) de M. **Henri Guéguen**, présentée par M. Paul Pascal.

La formation d'eau oxygénée dans l'eau pure ou les solutions aqueuses exposées aux ultrasons a été étudiée dans le cas où le liquide traité est saturé d'un gaz choisi, mais surmonté d'un gaz identique ou différent. L'incidence de la concentration initiale du gaz dissous, sur la sonolyse de l'eau, est mise en évidence.

On sait que le gaz dissous dans l'eau pure ou les solutions exposées aux ultrasons (U. S.) intervient en premier lieu comme gaz de cavitation. Il intervient ensuite, éventuellement, dans les réactions qui suivent l'acte primaire conséquence de la rupture brutale du liquide. Cet acte primaire [décharge électrique dans la cavité ([1]), élévation locale de température ([2]), rupture mécanique de la molécule d'eau en relation avec la rupture ou les oscillations de la bulle ([3])], qui déclenche les effets sonochimiques, est toujours controversé. Cependant l'expérience semble montrer que le gaz surnageant le liquide vibrant peut avoir des effets considérables sur la production d'eau oxygénée par exemple lorsque l'eau pure saturée d'argon est surmontée d'une atmosphère soit d'oxygène, soit d'hydrogène. Le mode expérimental a été le suivant :

L'eau ou les solutions sont désaérées par ébullition sous vide puis saturées du gaz choisi dans l'éprouvette même d'ultrasonation. Dans certains cas donc, le gaz surnageant le liquide traité est différent du gaz de cavitation. Pour cela, on fait le vide dans l'éprouvette de traitement contenant déjà le liquide saturé du gaz de cavitation puis on choisit à volonté le gaz, surnageant. Le gaz de cavitation est indiqué O_2 (*c*), A (*c*), etc. et le gaz surnageant par O_2 (*s*), A (*s*), etc.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus en micromoles par litre (μml^{-1}) pour une durée de traitement de 30 mn dans des conditions de volume (20 ml), de température ($18^\circ \pm 1^\circ$), de puissance acoustique (14 W) et de fréquence ultrasonore (960 kc/s), toutes identiques. La pression du gaz surmontant le liquide est tantôt 1 kg/cm^2, tantôt 2 kg/cm^2 environ.

La comparaison des rendements sonochimiques en eau oxygénée dans les systèmes H_2O, O_2 (*c*), O_2 (*s*)-H_2O, A (*c*), A (*s*) d'une part et H_2O, O (*c*), air (*s*)-H_2O, A (*c*), air (*s*), d'autre part, semble montrer que le gaz surnageant subit des transformations d'état après passage en solution dans le liquide vibrant.

Dans le système H_2O, O_2 (*c*), H_2 (*s*), le rendement en eau oxygénée tend au bout de 60 mn environ vers un état stationnaire (130 μml^{-1}). Ce résultat est comparable à celui de Lindström ([4]). Nos propres expériences ([5]) semblent montrer en outre qu'à pH $\simeq$ 0 il s'établit encore un état stationnaire, au-dessus du précédent d'ailleurs.

Système chimique.	Gaz servant à saturer initialement le liquide.	Gaz surnageant le liquide vibrant.	Pression du gaz surnageant (kg/cm²).	Rendement en eau oxygénée (μ ml⁻¹).	Rendement en halogène (μ ml⁻¹).	Rendement en acide nitreux (μ ml⁻¹).
Eau......	A	A	1	90	–	–
	O_2	O_2	1	114	–	–
	A	O_2	1	182	–	–
	A	A	2	114	–	–
	O_2	O_2	2	163	–	–
	A	O_2	2	286	–	–
	He	He	2	0,0	–	–
	He	O_2	2	108	–	–
	H_2	H_2	2	0,0	–	–
	O_2	H_2	2	126	–	–
	A	H_2	2	0,0	–	–
	CO_2	CO_2	2	0,0	–	–
	O_2	CO_2	2	0,0		–
	O_2	Air	2	76		20
	A	Air	2	125	–	125
KBr :						
M......	O_2	O_2	1	102	136	–
	A	A	1	30	46,5	–
	A	O_2	2	200	430	–

Les résultats précédents incitent à rechercher les rendements en eau oxygénée dans l'eau pure contenant initialement un gaz dissous en faible concentration. La technique a été la suivante : lorsque l'eau ou les solutions ont été désaérées par ébullition sous vide, on maintient pendant le refroidissement (15 mn) au-dessus du liquide et sous la pression de 2 kg/cm² un gaz tel que O_2, A, mais en évitant tout barbotage du gaz dans le liquide. Puis on ultrasonne sans modifier la pression.

Dans ces conditions le rendement horaire initial en eau oxygénée est constant pendant une heure, puis baisse lentement, soit 326 μml^{-1} sous oxygène, 228 μml^{-1} sous argon.

Dans l'eau pure saturée de gaz à la température de l'eau du réfrigérant ($18^{\circ} \pm 1^{\circ}$) le rendement horaire initial était :

a. sous une pression de 2 kg/cm² : 326 μml^{-1} en présence d'oxygène, 228 μml^{-1} en présence d'argon;

b. sous la pression atmosphérique : 228 μml^{-1} en présence d'oxygène, 184 μml^{-1} en présence d'argon.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) J. Frenkel, *Acta Chim. Phys.*, U. R. S. S., 12, 1940, p. 317.

(2) V. Griffing, *J. Chim. Phys.*, 18, 1950, p. 997.

(3) W. Weyl et E. C. Marboe, *Research*, 2, 1949, p. 19.

(4) O. Lindström, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 27, 1955, p. 655.

(5) H. Gueguen, *Effet du pH sur la formation d'eau oxygénée dans l'eau soumise aux U. S.* (Note en préparation).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système* $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O *à* 125, 150, 175 *et* 200°. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

Cette étude, menée parallèlement à celle du système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O (1), complète les résultats déjà acquis sur la formation des chlorures basiques d'aluminium (2).

Les mélanges d'alumine et de solutions de chlorure d'aluminium de concentrations diverses ont été maintenus dans des récipients clos, pendant des temps variables allant de 1 à 1000 h, à des températures fixées à 125, 150, 175 et 200°. Aussitôt après refroidissement, la méthode des restes a été appliquée aux systèmes stables ou métastables, ne comportant qu'une phase solide caractérisée par un diagramme de rayons X spécifique.

A titre d'exemple, nous donnons sous forme de diagramme triangulaire les résultats obtenus à 200°, qui fixent les formules des phases solides $AlCl_3$, $4\,Al(OH)_3$, $7\,H_2O$; $2\,AlCl_3$, $11\,Al_2O(OH)_4$; $AlCl_3$, $16\,AlOOH$ et $AlCl_3$, $135 \pm 5\,AlOOH$.

L'ensemble des résultats permet de distinguer deux autres phases : $3\,AlCl_3$, $26\,Al(OH)_3$ et $AlCl_3$, $10\,Al(OH)_3$ et de déterminer les zones de formation des divers composés en fonction de la température et de la concentration.

Le chlorure $AlCl_3$, $2\,Al(OH)_3$, $6\,H_2O$ (2) ne se retrouve pas dans les solutions de concentrations inférieures à 2,3 moles de $AlCl_3$ pour 1000 g, dans lesquelles le sel neutre ne précipite pas par refroidissement. Il peut toutefois être obtenu à partir de concentrations supérieures de 125 à 200°, en mélange avec $AlCl_3$, $6\,H_2O$ ou $AlCl_3$, $4\,Al(OH)_3$, $7\,H_2O$.

Ce dernier se forme dans les solutions de teneurs en chlorure neutre comprises entre 2,25 moles et respectivement 1,5, 1,7, 1,9 et 1,95 mole aux températures de 125, 150, 175 et 200°.

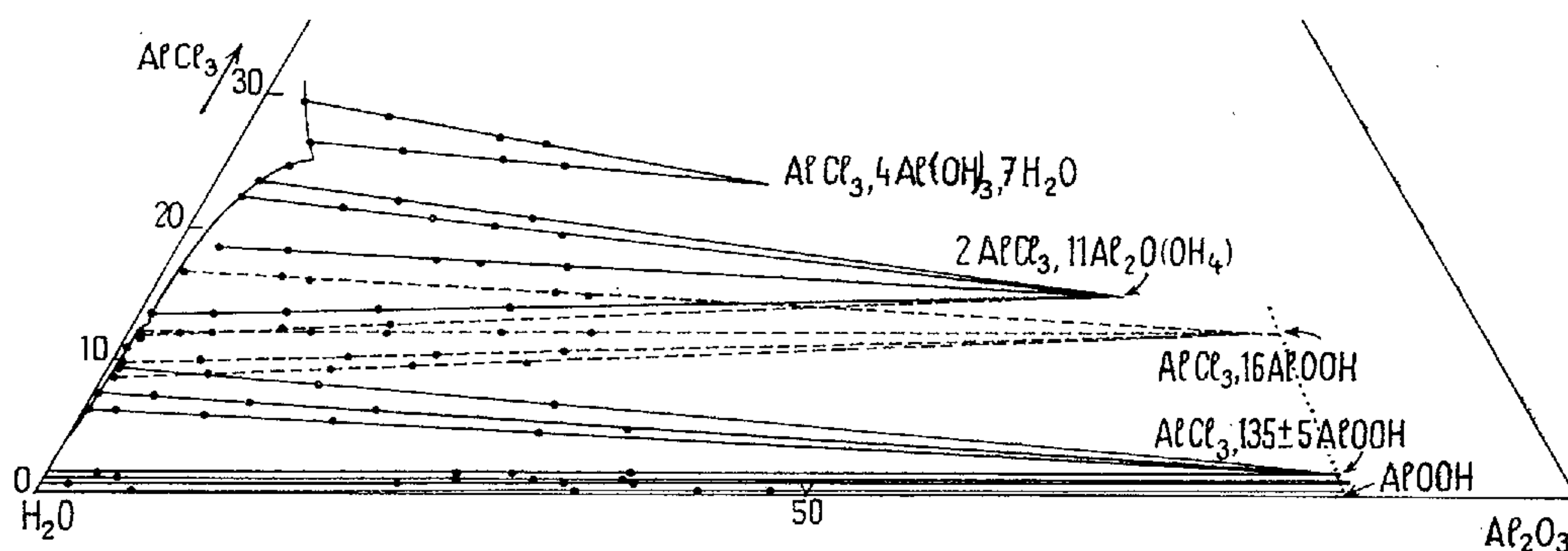
$3\,AlCl_3$, $26\,Al(OH)_3$ ne se présente seul qu'à 125° et pour une zone de formation très étroite de 1,4 à 1,35 mole (3). Il apparaît encore transitoirement et en mélange avec ces composés dans la formation de $AlCl_3$, $10\,Al(OH)_3$ à 150° et de $2\,AlCl_3$, $11\,Al_2O(OH)_4$ à 175°.

$AlCl_3$, $10\,Al(OH)_3$ prend naissance très lentement à 125°, encore mélangé d'alumine non transformée au bout d'un mois, plus rapidement et à l'état de pureté à 150°, au bout de 100 à 300 h, pour les concentrations comprises entre 1,2 et 0,55 mole. Sa zone de formation est vraisemblablement plus étendue, pour 1,65 mole on le trouve en mélange avec $3\,AlCl_3$, $26\,Al(OH)_3$ qui disparaît lentement en fonction du temps, mais subsiste encore au bout de 500 h.

$2\,AlCl_3$, $11\,Al_2O(OH)_4$ n'apparaît qu'à 175° de 1,7 à 0,9 mole et à 200° de 1,8 à 0,6 mole. Au-dessous de la concentration 1,3 à 200°, il y a d'abord

passage intermédiaire par $AlCl_3$, 16 AlOOH. Le sel à 11 $Al_2O(OH)_4$ devient instable et fait place au composé très basique $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH au-dessous des concentrations de 0,8 à 175° et de 0,9 à 200°.

$AlCl_3$, 16 AlOOH prend seul naissance à 200° aux concentrations comprises entre 1,3 et 0,6 mole, mais il est instable et se transforme en 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, qui lui-même, comme il vient d'être signalé, se change en $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH au-dessous de 0,9 mole. A 175°, $AlCl_3$, 16 AlOOH subit la même évolution, mais il se présente toujours en mélange avec le sel à 11 $Al_2O(OH)_4$ avant d'atteindre l'état final $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH.



Cette phase très basique est stable de 0,5 mole à 150°, 0,8 à 175°, 0,75 à 200° jusqu'à la concentration minimale de 0,1 mole pour toutes les températures. Sa zone de formation s'étend vraisemblablement (sauf à 175°) à des concentrations supérieures à celles données ci-dessus, mais les transformations des composés intermédiaires sont alors infiniment lentes. Cette phase très basique apparaît en effet encore pour 0,65 mole à 150° et 0,9 à 200°.

Au-dessous de 0,1 mole se développe la région des solutions solides du type $AlCl_3$, n AlOOH, $n > 135$, qui à la limite tendent vers la boehmite.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des sels basiques nouvellement identifiés sont les suivantes [4] :

3 $AlCl_3$, 26 $Al(OH)_3$: 8,91 F; 8,20 F; 7,51 FF; 6,84 fff; 5,31 m; 4,85 f; 4,55 f; 4,43 fff; 4,10 fff; 3,75 f; 3,66 ff; 3,45 f; 3,35 ff; 3,23 ff; 3,11 f; 2,94 m; 2,73 m; 2,66 fff; 2,56 fff; 2,49 fff; 2,42 fff; 2,35 ff; 2,28 fff; 2,15 fff; 2,10 ff; 2,08 ff; 2,07 f; 1,97 ff; 1,96 ff; 1,91 fff; 1,86 ff; 1,81 ff; 1,78 fff; 1,76 fff; 1,72 fff; 1,67 fff; 1,65 f; 1,58 ff; 1,50 f; 1,46 f; 1,44 ff; 1,31 fff; 1,30 fff.

$AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$: 8,12 F; 5,66 f; 4,20 m; 3,56 m; 2,84 FF; 2,42 m; 2,31 ff; 2,23 ff; 2,04 m; 1,92 f; 1,85 m; 1,80 ff; 1,76 ff; 1,72 fff; 1,70 ff; 1,61 fff; 1,52 ff; 1,46 fff; 1,44 FF; 1,43 f; 1,42 ff; 1,40 ff; 1,39 m; 1,36 fff; 1,34 fff; 1,31 fff; 1,29 f; 1,25 ff; 1,15 f; 1,14 m.

2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$: 7,94 FF; 5,91 ff; 5,66 f; 5,15 ff; 4,23 m; 3,89 ff; 3,69 ff; 3.59 m; 3,41 ff; 3,30 f; 3,25 ff; 2,98 fff; 2,96 fff; 2,83 F; 2,76 fff; 2,63 fff; 2,56 fff; 2,55 fff; 2,52 fff; 2,42 m; 2,31 f; 2,23 ff; 2,18 ff; 2,15 ff; 2,05 m; 1,98 fff; 1,97 fff; 1,94 fff; 1,92 f; 1,89 fff; 1,85 F; 1,82 fff; 1,80 ff; 1,76 f; 1,72 ff; 1,70 ff; 1,69 fff; 1,67 fff; 1,65 fff; 1,61 ff; 1,52 f; 1,48 fff; 1,46 ff; 1,44 m; 1,43 f; 1,42 f; 1,40 ff; 1,39 m; 1,36 ff; 1,34 ff; 1,32 fff; 1,31 ff; 1,30 fff; 1,29 f; 1,28 ff; 1,26 ff; 1,25 fff; 1,153 ff; 1,149 fff.

$AlCl_3$, 16 AlOOH : 9,63 FF; 4,35 fff; 3,91 fff; 3,16 m; 2,80 f; 2,60 m; 2,28 m; 2,15 fff; 1,96 m; 1,84 F; 1,44 F; 1,43 ff; 1,13 f.

$AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH : 6,12 FF; 3,168 F; 2,345 FF; 1,983 ff; 1,859 FF; 1,769 f; 1,662 m; 1,528 ff; 1,453 f; 1,434 m; 1,396 ff; 1,383 f; 1,310 F; 1,225 fff; 1,210 ff; 1,177 ff; 1,161 ff; 1,132 m; 1,114 fff.

Les raies du spectre de $AlCl_3$, 10 Al $(OH)_3$ se retrouvent, avec de légers décalages, dans celles plus nombreuses et plus nettes de 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ isomorphe du bromure correspondant, de structure plus désordonnée.

Les diagrammes sont analogues pour les deux halogénures à 16 AlOOH. Ils sont identiques pour les sels à 135 ± 5 AlOOH et pour les solutions solides, isomorphes de la boehmite AlOOH ([4]). Comme dans le cas des bromures, on pourrait admettre le passage d'une phase aux deux autres par un remplacement statistique des ions Cl^- par les ions OH^-, ce qui entraînerait un remaniement de la formule AlX_3, 135 AlOOH, soit $(AlO)_{136} X_3 (OH)_{133}$, que l'approximation sur les mesures analytiques permet d'envisager.

Ainsi l'analogie des réactions de l'alumine Al $(OH)_3$ sur les chlorures et les bromures apparaît nettement par suite de la formation des composés AlX_3, 2 Al $(OH)_3$, 6 H_2O; AlX_3, 4 Al $(OH)_3$, $n\,H_2O$ ($n = 7$ pour X = Cl, $n = 6$ pour X = Br); AlX_3, 10 Al $(OH)_3$; 2 AlX_3, 11 $Al_2O(OH)_4$; AlX_3, 16 AlOOH; AlX_3, 135 ± 5 AlOOH. Nous n'avons toutefois pas trouvé d'homologues en ce qui concerne 2 $AlBr_3$, 7 Al $(OH)_3$, 14 H_2O et 3 $AlCl_3$, 26 Al $(OH)_3$.

Dans l'ensemble les chlorures et bromures correspondants se retrouvent dans les mêmes conditions de température ([5]), et leurs domaines de formation évoluent dans le même sens en fonction de la concentration des solutions en halogénure neutre ([6]) et en alumine et des pH.

Les ressemblances s'accentuent avec la dilution, cependant que pour les phases solides de plus en plus basiques, les relations d'isomorphisme deviennent plus étroites, les halogènes de plus en plus rares intervenant de moins en moins dans la structure.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2950.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2510.

(3) La formule a été précisée en ouvrant l'éventail des droites de restes par dilution de la phase liquide après refroidissement jusqu'à la concentration de 0,9 mole.

(4) Celles des sels à 2 et à 4 Al $(OH)_3$ ont été précédemment données ([2]).

(5) Le chlorure à 16 AlOOH n'apparaît qu'à 175° au lieu de 150° pour le bromure.

(6) Le chlorure à 2 Al $(OH)_3$ se forme en solutions molaires plus concentrées que le bromure. Les chlorures à 10 Al $(OH)_3$ et 11 $Al_2O(OH)_4$ ont des zones de formation plus étendues que les bromures correspondants.

(*Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de polymères organisés par polymérisation de solutions concentrées d'un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène.* Note (*) de MM. **Gilles Finaz**, **Antoine Skoulios** et **Charles Sadron**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On a déjà montré qu'on peut obtenir des phases mésomorphes en mélangeant un copolymère séquencé avec un liquide convenablement choisi. On montre que ce dernier peut être un monomère et qu'en le polymérisant la structure du système est conservée. On obtient ainsi une nouvelle classe de substances que nous appelons polymères organisés.

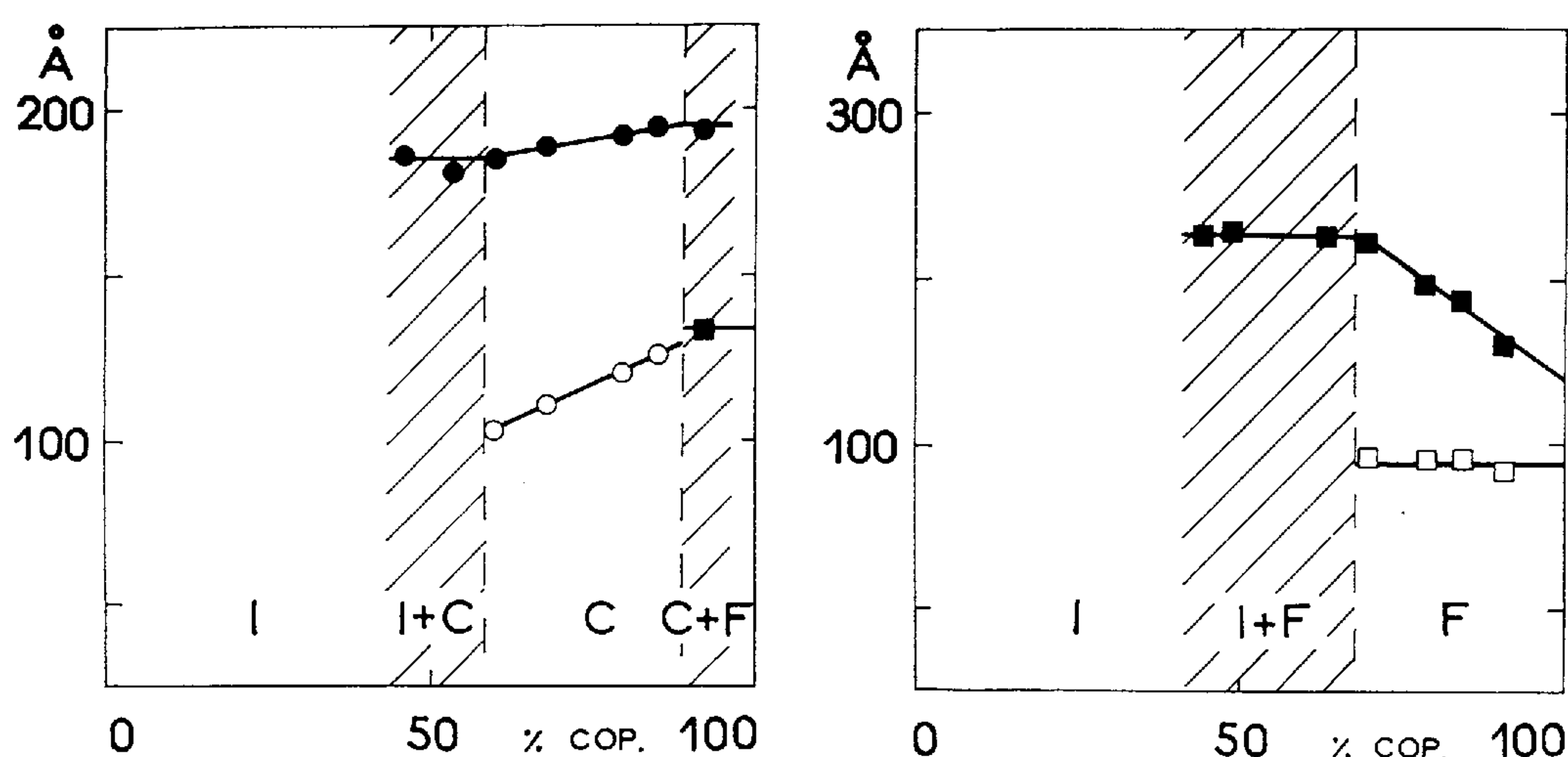
Il est bien connu que l'état d'organisation des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur les propriétés physiques des polymères, et notamment sur leurs propriétés mécaniques. Or, nous avons récemment mis en évidence dans des solutions concentrées des copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène des phases mésomorphes ([1]) qui manifestent une organisation cristalline bien développée à l'échelle des 100-400 Å ([2]). Il nous a paru intéressant de fabriquer des polymères solides présentant ce type d'organisation. Dans le présent travail nous exposons les résultats de quelques essais effectués dans ce but.

On sait ([2]) que pour obtenir des phases mésomorphes avec un copolymère séquencé, il suffit d'ajouter à ce dernier un solvant qui dissolve préférentiellement l'une des séquences. Si l'on choisit comme solvant un monomère et si l'on procède à sa polymérisation au sein de la phase mésomorphe, on peut s'attendre à conserver dans le produit final la structure du gel mésomorphe de départ. Telle est l'idée directrice du présent travail.

Nous avons utilisé un copolymère séquencé du type AB, contenant 41 % de polystyrolène (A) et 59 % de polyoxyéthylène (B), et dont la masse moléculaire globale (moyenne en nombre) est de 13 600. Dans une première série d'expériences nous avons utilisé comme solvant l'*acide acrylique*, qui est un bon solvant du polyoxyéthylène et un précipitant du polystyrolène, et, dans une deuxième série, le *méthacrylate de méthyle*, qui, au contraire, est un bon solvant du polystyrolène et un précipitant du polyoxyéthylène. Nous avons vérifié, par la technique de diffraction des rayons X aux petits angles ([3]), que ces deux solvants fournissent respectivement les mêmes structures que lorsqu'on emploie comme solvant le nitrométhane ou le phtalate de butyle étudiés précédemment ([2]). L'acide acrylique donne une structure en cylindres jusqu'à une concentration de 90 % de copolymère et une structure en feuillets pour les concentrations plus fortes, y compris la concentration de 100 %, alors que le méthacrylate de méthyle conduit uniquement à une structure en feuillets. Rappelons brièvement que la structure en cylindres résulte de l'assemblage de cylindres constitués exclusivement par les séquences polystyrolène et entourés par le mélange intime

des séquences polyoxyéthylène avec le solvant, et que la structure en feuillets résulte de l'empilement de couches alternées constituées respectivement par les séquences « cristallisées » de polyoxyéthylène et le mélange des séquences polystyrolène avec le solvant.

La polymérisation du monomère au sein des phases mésomorphes a été provoquée par le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure. Durant cette opération, les gels, sous forme de lames de 1 mm d'épaisseur, étaient placés entre deux feuilles minces de mica, dans une cellule étanche; la température y était maintenue constante et égale à 16°C. Nous avons vérifié que la polymérisation était complète par spectrographie infrarouge.



Paramètres structuraux : *à gauche*, acide polyacrylique;
à droite, polyméthacrylate de méthyle.
Cercles noirs : distance entre les axes des cylindres.
Cercles blancs : diamètre des cylindres.
Carrés noirs : épaisseur totale du feuillet.
Carrés blancs; épaisseur de la couche polyoxyéthylène.
Domaines d'existence : I, solution isotrope; C, cylindres; F, feuillets;
I + C, solution + cylindres; C + F, cylindres + feuillets.

Après polymérisation, les échantillons ont l'aspect d'un solide. Ils conservent les propriétés optiques des gels mésomorphes de départ ainsi que leurs structures. A partir des données expérimentales de la diffraction des rayons X par les systèmes polymérisés et en admettant l'additivité des volumes spécifiques partiels des constituants, nous avons calculé les paramètres structuraux (*fig.*). Dans les structures en cylindres, le diamètre des cylindres formés par les séquences polystyrolène du copolymère est voisin de 110 Å, alors que la distance entre les axes des cylindres se situe aux alentours de 190 Å. Dans les structures en feuillets, l'épaisseur de la couche formée par les séquences « cristallines » polyoxyéthylène reste égale à 89 Å dans toute l'étendue du domaine d'existence de la phase, et aussi bien avec le polyméthacrylate de méthyle que l'acide polyacrylique, alors

que l'épaisseur totale du feuillet croît régulièrement avec la teneur du système en polyméthacrylate de méthyle, en passant de 130 à 225 Å.

Cette étude montre que par polymérisation d'un monomère engagé dans une phase mésomorphe avec des copolymères séquencés la structure de l'échantillon n'est pas détruite. En partant de gels mésomorphes dont la structure a été convenablement choisie, il est possible d'obtenir des polymères solides dont la structure est en feuillets ou en cylindres et dont les paramètres structuraux sont de l'ordre de grandeur de quelques centaines d'Angströms. Une étude systématique de ce problème sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) A. Skoulios, G. Finaz et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 738.
(2) A. Skoulios et G. Finaz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3467.
(3) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'un changement des propriétés du polystyrène en solution diluée en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Claude Reiss** et **Henri Benoit**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude par diffusion de la lumière de solutions diluées de polystyrène en fonction de la température a permis de mettre en évidence d'importants changements structuraux subis par ce polymère entre 40 et 80°.

On sait que l'étude de l'intensité de la lumière diffusée par une solution diluée de hauts polymères permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids, le second coefficient du viriel B et, dans certaines conditions, le rayon de giration.

Comme nous disposions d'un appareil permettant d'opérer dans un large domaine de températures ([1]), nous avons entrepris une étude systématique des paramètres énumérés ci-dessus en fonction de la température entre 20 et 150°. Cet appareil permet la détermination de B et ρ avec une précision de l'ordre de 3 à 5 %, selon les conditions expérimentales.

Nous avons étudié une série de cinq polymères (A), (B), (C), (D), (E) d'origines et de masses différentes; les échantillons (A) et (B) sont des autopolymères fractionnés, de masses respectives 8,5 et $2,5.10^6$; l'échantillon (C) ($M_w = 10^5$) est un polymère préparé par polymérisation anionique selon la méthode de Szwarc; (D) est un polystyrène industriel de la Dow Chemical, préparé vraisemblablement en émulsion, et de masse $M_w = 59\,000$; (E) enfin, est un polystyrène isotactique, de masse 350 000 mis à notre disposition par M. Danusso.

Pour chaque échantillon nous avons préparé à température ordinaire une série de six solutions de concentrations régulièrement espacées.

Les résultats obtenus pour tous ces échantillons sont très similaires, du moins qualitativement, comme le montrent les figures 1, 2 et 3.

Sur la figure 1, nous avons représenté les valeurs du rayon de giration de l'échantillon B en solution dans la décaline en fonction de la température entre 20 et 110°. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, on n'observe pas une variation monotone de ρ, mais un maximum et un minimum encadrant une région où ρ décroît quand la température croît. Aucune des théories actuellement admises ne permet de prévoir cet effet qui n'avait jamais été signalé. Ce phénomène, qui s'est reproduit de façon systématique sur tous les échantillons de grande masse, est d'une ampleur suffisante pour qu'on puisse admettre qu'il ne s'agit pas d'erreurs expérimentales.

Sur la figure 2, nous avons représenté les variations avec la température des valeurs du deuxième coefficient du viriel B, des échantillons A, B et D dans la décaline. B est nul à 31°C (point θ), mais sa variation avec la tempé-

rature présente sensiblement dans le même domaine de température, les mêmes anomalies, peut-être encore plus marquées, que le rayon de giration.

Pour voir si cet effet était lié au solvant, nous avons repris certaines expériences, en utilisant cette fois non pas la décaline, qui est un mauvais solvant du polystyrène, mais le xylène et le toluène qui sont des bons solvants.

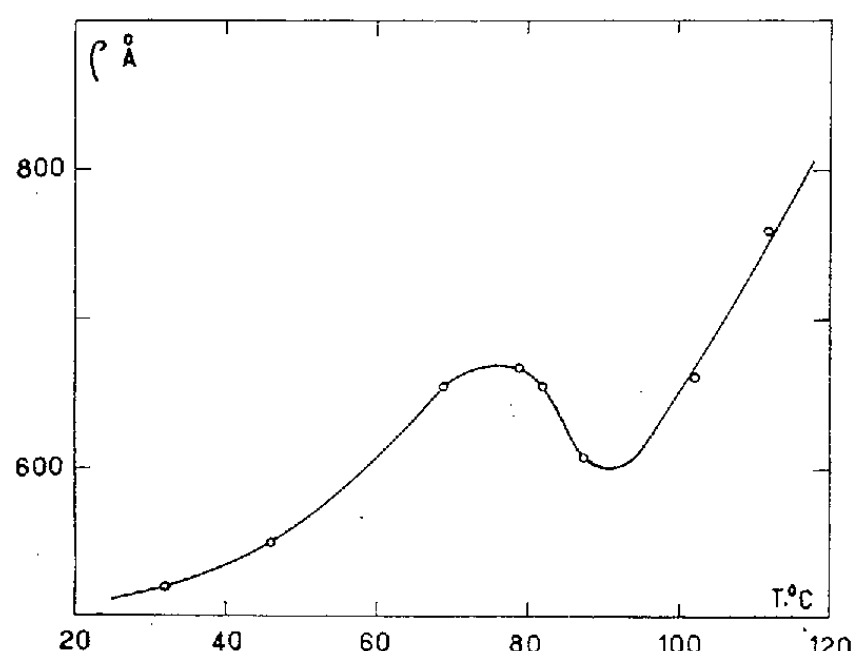


Fig. 1.

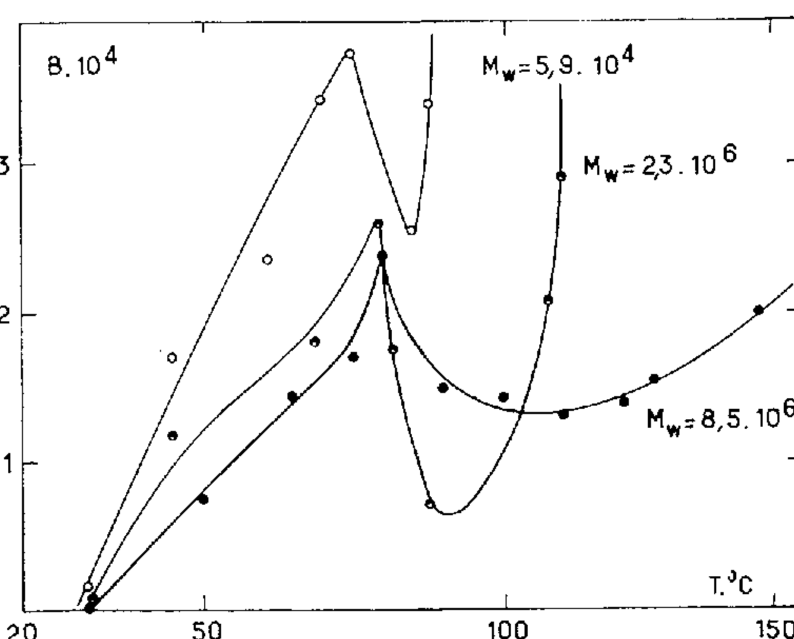


Fig. 2.

Fig. 1. — Rayon de giration de l'échantillon B en fonction de la température.

Fig. 2. — Deuxième coefficient du viriel des échantillons A, B et D.

Dans le xylène, les variations de B et ρ avec la température ont même allure que dans la décaline, mais le maximum et le minimum se produisent quelques degrés plus bas que dans ce dernier solvant.

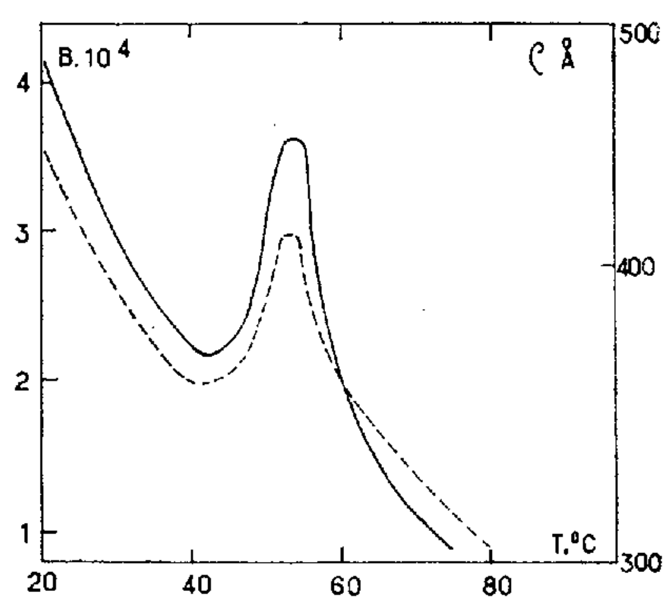


Fig. 3. — Rayon de giration (en pointillés) et deuxième coefficient du viriel (en traits pleins) de l'échantillon isotactique.

Dans le toluène, B diminue quand la température augmente, sauf aux environs de 60°C, où nous avons une anomalie du même type que celle observée dans la décaline, mais de sens contraire.

En résumé, toutes ces expériences indiquent une transition assez brutale des propriétés du polystyrène en solution. L'existence de cette transition n'a pas l'air d'être liée à la nature du solvant. Par contre, la température

de transition que nous avons prise arbitrairement égale à celle du point d'inflexion des courbes B (T) et ρ (T), dépend du solvant, de la masse moléculaire du polystyrène, et peut-être aussi de la méthode de préparation. Il en est de même de l'amplitude de cette variation, comme de son étalement dans l'échelle de températures. Le tableau ci-dessous donne les températures de transition en fonction de la nature du solvant et de l'échantillon considéré :

Solvant. Échantillon.......	A.	B.	C.	D.
Décaline..................	89°	84°	81°	80°
Toluène..................	–	–	52	–
Xylène....................	–	64	–	–

Pour montrer l'influence de la méthode de préparation, nous avons fait figurer sur la figure 3 les résultats relatifs à l'échantillon E, qui est un polymère isotactique, en solution dans le toluène. La variation de B avec la température est très semblable à celle correspondant à l'échantillon C dans le toluène; mais l'amplitude de la transition est environ trois fois plus forte pour l'isotactique.

Bien qu'il soit difficile de donner une interprétation quantitative à ce phénomène, il semble qu'on puisse suggérer l'hypothèse suivante, qui est en accord avec des observations expérimentales antérieures ([2]), ([3]), et avec des calculs théoriques de Volkenstein ([4]). A basse température, les cycles benzéniques seraient disposés localement de façon régulière, ce qui conduit à une structure hélicoïdale s'étendant sur un nombre assez faible de monomères. Quand la température s'élève, cette structure est détruite et ce n'est qu'à ce moment que la chaîne correspond à l'image qu'on en donne habituellement.

Des expériences de dilatométrie, de spectroscopie ultraviolette, de diffusion de translation actuellement en cours semblent confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) M. Gubler, C. Reiss et H. Benoit, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([2]) G. Weill, *Thèse*, Strasbourg, 1958 (*Ann. Phys.*) (sous presse).

([3]) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers et G. Filipovich, *J. Polymer Sc.*, 38, 1959, p. 73.

([4]) M. V. Volkenstein, *J. Polymer Sc.*, 29, 1958, p. 441.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *De l'utilisation de solutions de complexes pour la caractérisation des amidons.* Note (*) de M. **Richard Schutz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions des complexes de ferritartrates alcalins peuvent être avantageusement utilisées pour les études physicochimiques des amidons, amyloses et amylopectines. D'après les mesures de viscosité de dispersion d'amyloses dans les solutions de ferritartrate alcalin, il semble que les amyloses se trouvent dans le même état (dépliement des molécules) que dans les solutions alcalines.

Les techniques, désormais classiques, de caractérisation des substances macromoléculaires par viscosité, par osmose, par diffusion de la lumière, par ultracentrifugation, nécessitent une mise en solution. Le moyen le plus simple consiste à former un empois dans l'eau, mais les amidons présentent une forte tendance à la rétrogradation; c'est pourquoi on tend à l'utilisation de solutions à caractère de rupteurs de liaison hydrogène qui empêchent la rétrogradation. On propose ainsi des solutions de bases fortes : hydroxyde de sodium ([1]), hydroxyde de potassium ([1]), ([2]), des solutions de bases organiques : éthylènediamine ([1]), ([3]), formamide ([4]); plus récemment, on a proposé le diméthylsulfoxyde ([3]), ([5]).

Malheureusement, les solvants basiques présentent quelques inconvénients : sensibilité à l'oxygène de l'amidon dissous, insolubilité partielle de certains amidons « natifs », « échangés » (H. Stärke), amylopectines — l'amylose se dissolvant, en général, sans réserve — qui se manifeste par un trouble plus ou moins léger selon le solvant ou le carbohydrate utilisés. C'est pourquoi, plusieurs auteurs préfèrent réaliser des dérivés tels que les acétates ([6]) ou les carbanilates ([7]), ([8]) qui se dissolvent plus aisément dans des solvants organiques, tels que l'acétone, le dioxanne, la pyridine, le chloroforme, etc.

A la suite des travaux de Jayme ([9]), Edelmann ([10]), Valtasaari ([11]) sur le comportement des celluloses aux solutions de complexes divers, à base de ferritartrates alcalins, de cadmium-éthylènediamine, etc., il a paru intéressant d'étendre l'utilisation de ces solutions aux amidons, la sensibilité à l'oxygène devant être réduite, comme c'est le cas pour les celluloses ([9]).

Ainsi, nous avons constaté que tous les amidons natifs, échangés, amyloses et amylopectines se dissolvent, sans difficultés, sans former de trouble, directement dans les solutions de complexe de ferritartrate de sodium; par contre, la solution de complexe-cadmium-éthylènediamine ne les dissout pas entièrement.

A titre d'exemple, nous donnons ici les résultats comparatifs obtenus par mesure de viscosité sur deux amyloses A_1 et A_2 :

A_1, obtenus par préparation au laboratoire à partir d'une fécule de pomme de terre;

A_2, produit commercialisé.

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald sur des solutions aqueuses : d'hydroxyde de sodium 0,5 N [selon ([8])], de ferritartrate de sodium [selon ([10])], et d'une solution dioxnique de carbanilate [selon ([8])].

Les concentrations initiales d'amyloses dans les trois solvants sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

Concentration initiale (g/100 ml).

Solvants.	Produits. A_1.	A_2.
NaOH 0,5 N	0,300	0,500
Dioxanne (sur carbanilates)	0,150	0,200
Ferritartrate de sodium	0,100	0,150

Trois ou quatre concentrations, selon le cas, ont servi à l'obtention de la viscosité intrinsèque $[\eta]$; dans chaque cas les essais ont été refaits plusieurs fois et les valeurs moyennes sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Viscosité intrinsèque $[\eta]$ *en* 100 ml/g.

Solvants.	Produits. A_1.	A_2.	Rapport $\frac{[\eta] A_1}{[\eta] A_2}$.
NaOH 0,5 N	2,42	1,42	1,70
Dioxanne (sur carbanilates)	3,63	2,26	1,60
Ferritartrate de sodium	4,39	2,60	1,68
Rapports :			
$\frac{[\eta] \text{ Ferritartrate}}{[\eta] \text{ NaOH}}$	1,81	1,83	–
$\frac{[\eta] \text{ Ferritartrate}}{[\eta] \text{ Dioxanne}}$	1,20	1,15	–

Il est à noter que les solutions n'évoluent qu'au bout de quelques jours.

De la comparaison des rapports de viscosités intrinsèques obtenues dans les solutions de ferritartrate de sodium et dans les solutions d'hydroxyde de sodium, il semble que le comportement des amyloses dans ces deux types de solutions est similaire, ce qui n'est pas étonnant étant donné le caractère alcalin du complexe. Ceci laisserait supposer en se basant sur les travaux de Cowie ([3]) et de l'école de E. Husemann ([8]) que la molécule d'amylose reste dans les deux cas, dépliée, puisqu'on aurait $[\eta] = kM_w^a$ avec $a \simeq 0,9$.

En conclusion, les solutions de complexes de ferritartrate peuvent être utilisées pour les études physicochimiques des amyloses; ces solutions

présentent l'avantage sur les solutions de bases fortes, de dissoudre tous les amidons, sans offrir l'inconvénient d'être aussi sensibles à l'oxygène de l'air.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) C. J. STACY et J. F. FOSTER, *J. Polym. Sc.*, 20, 1956, p. 57.
(2) J. M. C. COWIE et C. T. GREENWOOD, *J. Chem. Soc.* (London), 1957, p. 2658 et 2862.
(3) J. M. C. COWIE, *Makrom. Chem.*, 42, n° 3, 1961, p. 230.
(4) H. STAUDINGER et E. HUSEMANN, *Liebigs Ann. Chem.*, 572, 1937, p. 195.
(5) W. W. EVERETT et J. F. FOSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3459.
(6) D. GOODISON et R. S. HIGGINBOTHAM, *J. Text. Inst.*, 42, 1951, p. T 249.
(7) J. A. WOLFF et C. E. RIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2779; J. A. WOLFF, P. R. WATSON et C. E. RIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4897.
(8) E. HUSEMANN, W. BURCHARD, B. PFANNEMÜLLER et R. WERNER, *Die Stärke*, 13, 1961, p. 196; W. BURCHARD et E. HUSEMANN, *Makrom. Chem.*, 44-46, 1961, p. 387.
(9) G. JAYME et W. WERBURG, *Reyon Zellwolle*, 1954, p. 193; G. JAYME et W. BERGMANN, *Das Papier*, 10, 1956, p. 88 et 307; 11, 1957, p. 280; S. CLAESSON, W. BERGMANN et G. JAYME, *Svensk. Pap.*, 62, 1959, p. 141; G. JAYME et K. NEUSCHÄFFER, *Makrom. Chem.*, 13, 1957, p. 71; G. JAYME et P. KLEPPE, *Das Papier*, 15, 1961, p. 6.
(10) K. EDELMANN et E. HORN, *Faserf. u. Textiltechn.*, 9, 1958, p. 493.
(11) L. VALTASAARI, *Paperi ja Puu*, 30, n° 9, 1957, p. 243.

*(École Supérieure de Chimie,
24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyesters anthraquinoniques, résines à propriétés rédox.* Note (*) de M. **Georges Izoret**, présentée par M. Georges Champetier.

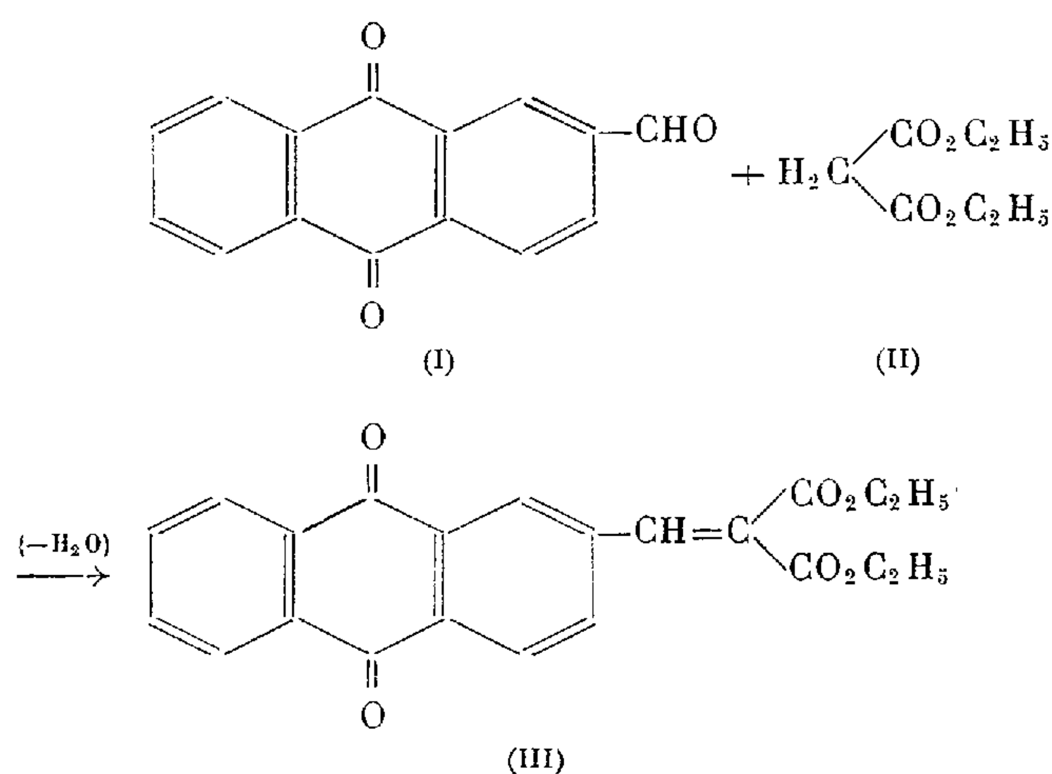
Description de polymères anthraquinoniques du type polyesters, dérivés de l'anthraquinonyl-2 méthylène malonate d'éthyle par polycondensation avec quelques ω-diols. Ces résines sont réducto-oxydables à l'état solide et donnent lieu à la formation d'eau oxygénée.

La polycondensation des diacides et des polyalcools en polyesters est un procédé qui s'applique à la préparation de résines rédox anthraquinoniques.

Pour arriver à ce but, la considération de la structure des polycondensats les plus utilisés comme matières plastiques nous avait fait envisager d'abord la condensation des polyols avec des diacides anthraquinone carboxyliques; toutefois, la préparation de ces diacides exigeait l'emploi de matières premières peu accessibles.

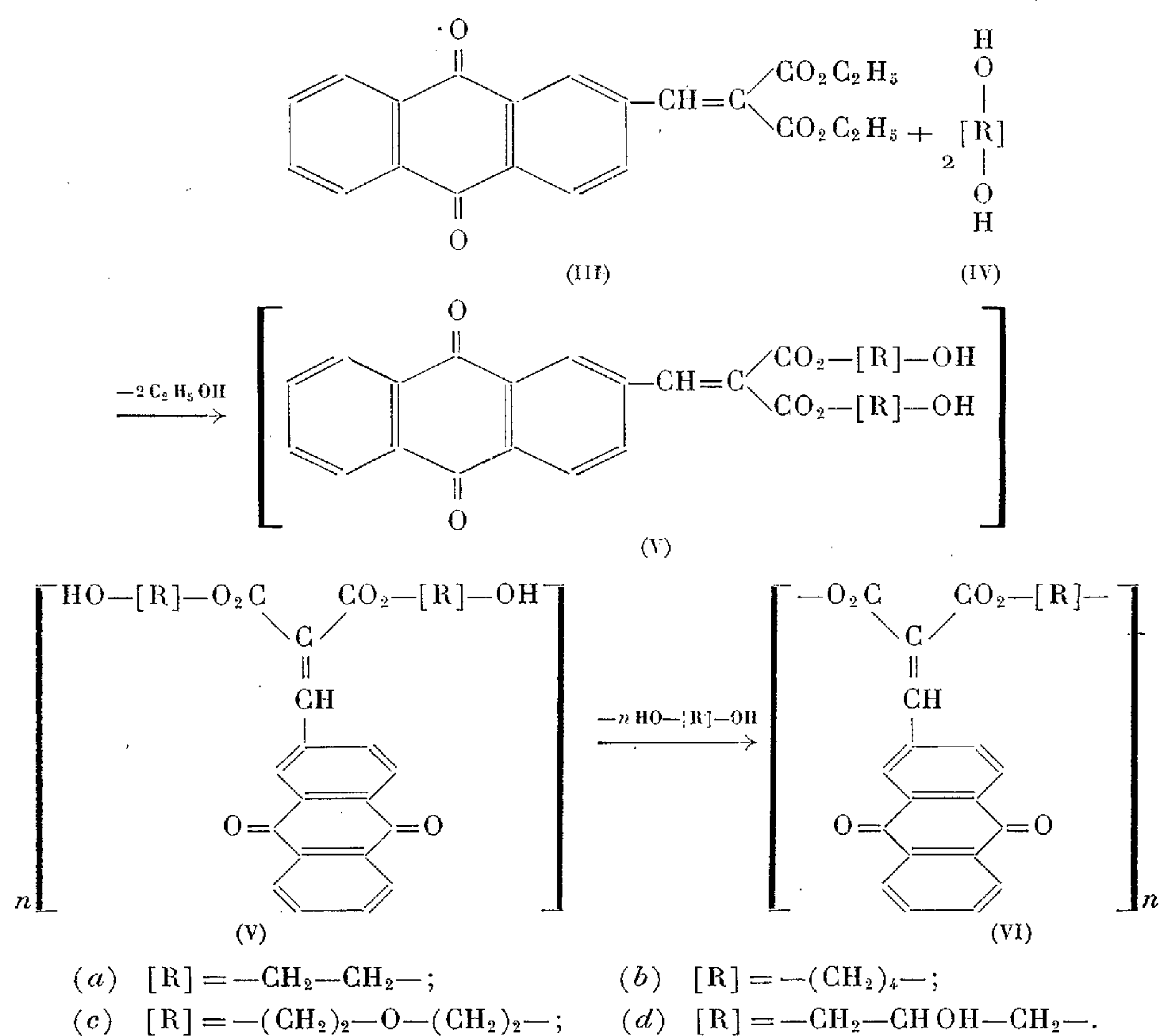
Nous avons pensé obtenir plus facilement des polyesters intéressants par la fixation sur une molécule anthraquinonique de corps à fonctions diacides; les esters maloniques (éthylique entre autres) conviennent particulièrement bien en raison de la facilité de condensation du méthylène avec les composés carbonylés.

La formyl-2 anthraquinone (I), par sa fonction aldéhyde en β, nous a paru être toute indiquée pour la condensation avec le malonate d'éthyle (II). Cette réaction, déjà décrite ([1]), par chauffage en présence de pipéridine, ne se fait pas dans de bonnes conditions. Nous avons trouvé que, avec les réactifs en solution dans l'acide sulfurique, la réaction est complète et conduit avec de bons rendements (84 %) à l'anthraquinonyl-2 méthylène malonate d'éthyle (III), selon le schéma



Ce dernier corps est un composé bifonctionnel convenant très bien à la condensation avec des polyols. Mis en présence du glycol (IV *a*), du butane-diol-1.4 (IV *b*), du diéthylène glycol (IV *c*) ou du glycérol (IV *d*), avec une trace d'acide sulfurique concentré ou de titanate de butyle comme catalyseur, il subit d'abord la transestérification d'une seule fonction alcool des polyols, en les diesters (V) de ces alcools. Ces derniers corps, non isolés, chauffés sous vide donnent des résines polyesters, les polyanthraquinonyl-2 méthylène malonate d'éthylène, $C_{20}H_{12}O_6$, (VI *a*), de butylène-1.4, $C_{22}H_{16}O_6$, (VI *b*), d'oxybiséthylène, $C_{22}H_{16}O_7$, (VI *c*) et d'hydroxy-1 propylène-1.3, $C_{21}H_{14}O_7$, (VI *d*).

Le schéma de la préparation est le suivant :



Les polyesters obtenus se présentent sous forme de masses thermoplastiques jaunes, fondant entre 135 et 160°, solubles, en particulier, dans le diméthylformamide et le chloroforme. Ils sont doués de propriétés rédox donnant lieu à la formation d'eau oxygénée.

L'hydrogénation catalytique de ces résines, en leur forme anthrahydroquinonique, a pu être effectuée en solution dans le diméthylformamide, en présence de palladium à 0,6 % sur alumine comme catalyseur. Par réoxydation à l'air, on obtient de l'eau oxygénée avec des rendements de 50 à 85 %.

Cependant, les propriétés rédox les plus intéressantes sont celles que présentent ces produits sous la forme solide.

Les polymères, à l'état de grains fins, peuvent être réduits par percolation d'une solution chlorhydrique de trichlorure de titane à 15 % ou d'hydrosulfite de sodium à 5 %. Après lavages à l'eau, pour éliminer le réducteur, la réoxydation de la résine à l'état solide s'effectue par un courant d'air ou d'oxygène, avec libération d'eau oxygénée qu'on extrait par l'eau. La résine est alors prête pour un nouveau cycle rédox.

Les rendements, calculés par rapport à la capacité théorique de production d'eau oxygénée des résines, sont plus élevés si l'on pratique la réduction à une température voisine de 60°; ils peuvent atteindre 40 % dans le cas du polyanthraquinonyl-2 méthylène malonate de butylène-1.4 (VI *b*).

Ces polycondensats anthraquinoniques se présentent toutefois sous une forme physique d'un emploi moins commode que les résines d'acétalisation de l'alcool polyvinylique par la formyl-2 anthraquinone, dont la description a fait l'objet d'une Note antérieure (²).

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(¹) Ruggli et Disler, *Helv. Chim. Acta*, 10, 1927, p. 938.

(²) A. Étienne et G. Izoret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2011.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris, 3e Laboratoire de Chimie industrielle.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et propriétés physicochimiques des N-oxydes aromatiques* [1]. Note [*] de Mlle **Carmela Valdemoro**, présentée par M. Louis de Broglie.

La grande importance biochimique [2], [3] des molécules hétéroaromatiques possédant un groupe N→O, nous a incitée à entreprendre une étude théorique de ces corps par la méthode L. C. A. O. [4]. Dans tous nos calculs nous avons employé les paramètres

$$\delta_N = 0,6, \qquad \delta_0 = 1, \qquad \beta_{C=N} = 1,1\beta, \qquad \text{et} \qquad \beta_{N\to 0} = 0,8\beta.$$

Les réactions électrophiles de ces composés, symbolisées par la nitration, ont été étudiées par plusieurs chercheurs [5], [6]. Si nous comparons dans le tableau I les résultats de l'expérience avec ceux de la théorie, nous observons que c'est la position ayant une plus petite énergie de polarisation électrophile (E. P. E.) qui est la plus réactive. La valence libre et la charge formelle ne semblent traduire la réactivité des différentes positions que d'une façon imparfaite.

Tableau I.

	Position ayant la plus			
Composé.	grande réactivité expérimentale.	petite E. P. E.	grande valence libre.	grande densité électronique.
Pyridine N-oxyde	4	4	2	3
Quinoléine N-oxyde	4, 5, 8	4	4	8
Acridine N-oxyde	9	9	9	4
Phénazine mono-N-oxyde	3, 1	1	4, 1	1

Le cas de la quinoléine N-oxyde, dont les positions réactives sont différentes selon la température de la réaction et celui de la phénazine N-oxyde qui présente une légère divergence seront discutés dans une publication séparée.

La quatrième colonne du tableau II contient les potentiels de réduction polarographique des principaux N-oxydes hétéro- aromatiques [7], [8], les trois premières colonnes les résultats de calculs numériques des indices susceptibles de s'y rattacher. En examinant la première colonne, on voit que le fait d'être des ions accepteurs d'électrons favorise la réaction mais ne la détermine pas.

En ce qui concerne les mono-oxydes, on observe que les colonnes Q, I et E semblent indiquer que plus la charge positive sur l'oxygène et plus l'indice mobile de la liaison N → O sont grands, plus le potentiel nécessaire à la réduction est petit en valeur absolue. Pour l'acridine N-oxyde

il y a une petite inversion de la charge qui est largement compensée par la valeur de l'indice mobile. Ce résultat semblerait indiquer que l'attaque électronique se ferait sur l'oxygène.

TABLEAU II.

Composé.	Coefficient de l'énergie de la plus basse orbitale libre (en β).	Charge formelle sur l'oxygène (Q).	Indice mobile de liaison (I).	Potentiel de réduction polarographique (eV). (E).	μ expérimental [9].	μ théorique.
Pyridine N-oxyde	—0,980	+0,111	+0,301	—1,364	4,24	4,61
Quinoléine N-oxyde	—0,607	+0,126	+0,314	—1,164	4,00	4,48
Acridine N-oxyde	—0,405	+0,149	+0,333	—0,854	4,08	4,27
Quinoxaline mono-N-oxyde	—0,532	+0,147	+0,346	—0,650	2,53	2,28
Quinoxaline di-N-oxyde	—0,595	+0,129	+0,318	—0,618	2,27	0,15
Phénazine mono-N-oxyde	—0,331	+0,185	+0,383	—0,218 / —0,382	1,76	1,26
Phénazine di-N-oxyde	—0,395	+0,151	+0,335	—0,218 / —0,300	2,2 / 1,4	0

Les deux dernières colonnes permettent la comparaison de la valeur expérimentale des moments dipolaires de la même série de corps avec les valeurs théoriques. On voit clairement que l'accord est très bon pour tous les mono-oxydes. Les moments dipolaires expérimentaux de la quinoxaline di-N-oxyde et de la phénazine di-N-oxyde ne sont pas presque nuls et nuls respectivement, comme on pourrait l'espérer étant donné leur grande symétrie. Cette anomalie peut être due à une non-linéarité des groupes polaires de ces molécules.

Nous avons comparé également la longueur d'onde de la transition $M_1 \rightarrow M^*$, de chaque composé (λ_{max}) avec la différence d'énergie calculée (ΔE) entre l'état fondamental et le premier état excité (tableau III).

TABLEAU III.

Composé.	λ_{max} (mμ).	ΔE(β).	Références.
Acridine	416	0,769	[6]
4-NO_2-pyridine N-oxyde	314	1,038	[10], [11]
Quinoléine N-oxyde	312	1,130	[11]
Isoquinoléine N-oxyde	294	1,178	[10]
4-OH-pyridine N-oxyde	262	1,600	[10]
3-OH-pyridine N-oxyde	255	1,653	[12]
Pyridine N-oxyde	255	1,666	[11], [12]

On constate que l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est très satisfaisant.

Une discussion détaillée de ces propriétés ainsi que leur signification biochimique possible sera donnée en publication séparée.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention C-Y 3073 du Public Health Service (National Cancer Institute) des États-Unis.

(2) A. FURST, C. KLAUSNER et W. C. CUTTING, *Nature*, 184, 1959, p. 908.

(3) W. NAKAHARA et FUMIKO FUKUOKA, *Gann*, 50, 1959, p. 1.

(4) *Voir* : B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(5) A. R. HANDS et A. R. KATRITZKY, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1754.

(6) R. M. ACHESON et B. ADCOCK avec G. M. GLOVER et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1960, p. 3367.

(7) L. V. VARYUKHINA et Z. V. PUSCHKAREVA, *Zhur. Obscheĭ Khim.*, 26, 1956, p. 1740.

(8) O. N. NECHAEVA et Z. V. PUSCHKAREVA, *Zhur. Obscheĭ Khim.*, 28, 1958, p. 2693.

(9) Z. V. PUSCHKAREVA, L. V. VARYUKHINA et Z. YU KOKOHKO, *Doklady Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 108, 1956, p. 1098.

(10) H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4451.

(11) H. COLONNA, *Boll. Sc. Fac. Chim. ind. Bologna*, 10, 1952, p. 157.

(12) E. SHAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1949, p. 71.

CHROMATOGRAPHIE. — *Détermination semi-quantitative rapide du bismuth dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bismuth est séparé par un solvant composé d'acétone, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Le bismuth est révélé par le « dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4» et le sulfure d'ammonium. L'application de cette méthode à la recherche du bismuth dans les minéraux permet d'évaluer jusqu'à 5.10^{-6} de cet élément.

Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité de nitrate de bismuth en milieu chlorhydrique 2 N dans un solvant composé d'acétone, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Les réactifs utilisés pour révéler cet élément sont successivement : le dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4 ou wismuthiol I ([1]) et le sulfure d'ammonium ([2]). Dans nos conditions d'expérience le bismuth se manifeste sous forme d'une bande étroite de couleur orangée avec le wismuthiol I, puis brune avec le sulfure d'ammonium.

Le dosage s'effectue en comparant les colorations obtenues avec des colorations étalons.

Le solvant que nous proposons permet de séparer le bismuth d'un très grand nombre d'éléments. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons la valeur des R_f et les colorations obtenues avec certains éléments.

Solvant :

— Acétone RP : 88 ml;

— Eau : 12 ml;

— Acide fluorhydrique RP à 40 % : 3 ml;

— » chlorhydrique RP : 0,5 ml.

Réactifs :

— 1. Wismuthiol I solution alcoolique à 0,2 %.

— 2. Sulfure d'ammonium technique à 20 %.

		Couleur.	
Éléments.	R_f.	Wismuthiol I +	Sulfure d'ammonium.
Ni-Co	0,1	Néant	Brun
Pb	0,2	»	»
Cu	0,25	Jaune clair	»
Fe	0,60	Néant	Brun vert
Sb^{III}	0,80	»	Orangé
Bi	0,90	Jaune orangé	Brun noir
Mo	0,95	Néant	Brun rouge
Hg^{II}	1	»	Noir
Sb^{V}	1	»	Orangé

N. B. — Dans nos conditions d'expérience la coloration jaune orangé du bismuth obtenue avec le wismuthiol I est spécifique de cet élément. Le sulfure d'ammonium a pour but de renforcer la coloration et d'abaisser la limite de sensibilité de 1.10^{-5} à 5.10^{-6}.

Les éléments sont sous forme de nitrate ou d'oxyde en milieu chlorhydrique 2N. Les gouttes sont séchées 10 mn dans un courant d'air avant la séparation.

Dans certains cas de grosses quantités de fer contenues dans un minéral (mispickel par exemple) peuvent perturber l'extraction du bismuth. Il suffira de se placer en milieu fluorhydrique dilué (2N) pour éliminer cette interférence. Dans ces conditions particulières le R_f du bismuth sera de 0,80 et celui du fer s'étalera de 0 à 0,30.

Essais pratiques et résultats. — L'application de cette méthode à la recherche du bismuth dans les minéraux nous a donné d'excellents résultats. Nos essais ont surtout été effectués sur des sulfures et des sulfosels, mais aussi parfois sur des minéraux secondaires, d'uranium. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques résultats ainsi que les résultats obtenus par analyse spectrographique sur les mêmes échantillons.

		Chromatographie.	Spectrographie.
Mispickel Fe, As, S..........	Menez-Goualiou (Finistère)	150 à 200.10^{-6}	200.10^{-6}
	Bonnac (Cantal)	0,25%	0,22%
	Boberty (Puy-de-Dôme)	0,3 %	0,3 %
	Saint-Rémy-sur-Durolle (Puy-de-Dôme)	500.10^{-6}	450.10^{-6}
	Mont-Bartoux-en-Vallore-Ville (Puy-de-Dôme)	450 »	520 »
Tenantite $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$....	Marococho (Pérou)	0,6 %	De 0,5 à 1%
Smaltite $(Co, Ni)As_3$.........	Saxe	300.10^{-6}	320.10^{-6}
Chalcolite $Cu(UO_2)2(PO_4)2\text{-}8\text{-}12H_2O$..	Forez, niveau 80 (Haute-Loire)	350 »	330 »
	Forez, niveau 120	200 »	230 »
Schwatzite $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$...	Schwatz (Tyrol)	500 »	480 »

Les analyses spectrographiques ont été effectuées par le groupe de spectrographie du Service de Minéralogie.

Basée sur ce procédé, une étude est actuellement en cours : dosage du bismuth dans des mispickels français provenant de gisements variés (gîtes stanno-wolframifères, gîtes à mispickel non aurifère, gîtes à mispickel aurifère). On s'assure au préalable en section polie que les matériaux étudiés sont exempts de bismuth natif, bismuthinite, etc.

Les examens en section polie sont effectués par le groupe de métallogénie du Service de Minéralogie.

Par ailleurs, nous poursuivons l'étude de cette méthode de séparation en vue de son application au dosage de l'antimoine et du mercure en traces dans les minéraux.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) CL. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale*, IV, Presses scientifiques internationales, 1957, p. 529.

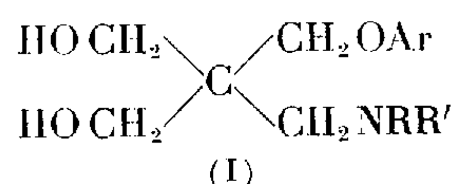
(2) POLLARD et MC OMIE, *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis*, London, Butterwoths Scientific Publications, 1953, p. 43.

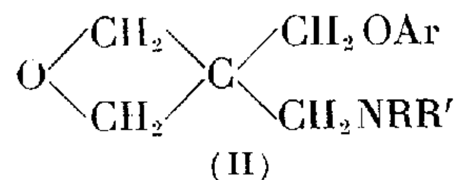
(Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dialcoylaminométhyl-3 aryloxyméthyl-3 oxétannes.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Mme Jacqueline Seyden-Penne** et M. **Guy Thibodeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent deux méthodes de préparation d'une nouvelle série de composés : les dialcoylaminométhyl-3 aryloxyméthyl-3 oxétannes.

Dans un précédent travail [1], nous avons décrit la synthèse de quelques dialcoylaminométhyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 (I). Ces substances (I) possèdent une action analgésique faible et fugace. Nous nous sommes proposés de préparer quelques oxétannes (II) en vue de déterminer leurs propriétés analgésiques comparativement à celles des composés (I).

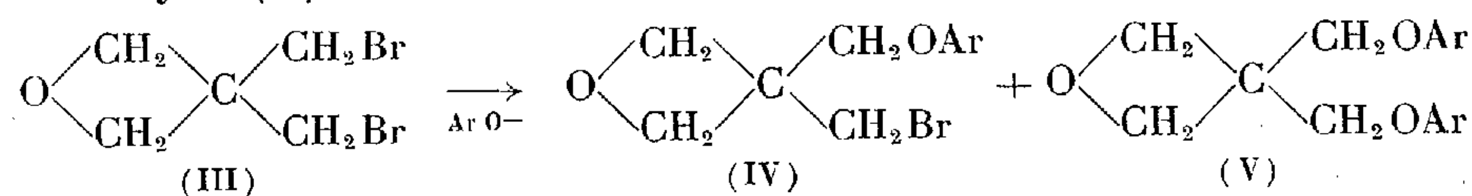




Les oxétannes (II) peuvent être préparés par deux méthodes :

1° *A partir du bis-bromométhyl-3.3 oxétanne* (III), lui-même obtenu par déshydrohalogénation de la tribromhydrine du pentaérythritol selon Beyaert et Govaert [2].

a. Bromométhyl-3 aryloxyméthyl-3 oxétannes (IV). — La substitution nucléophile des atomes de brome par les ions phénoxy se fait aisément, soit par action d'un phénate alcalin dans l'éthanol au reflux, soit par action d'un phénol dans l'acétone ou la méthyléthylcétone bouillantes en présence de carbonate de potassium sec et d'une trace d'iodure de potassium selon Hurd et Perletz [3], [4], [5]. Cette dernière technique conduit aux rendements les plus élevés en dérivé monoarylé (IV). A côté de celui-ci se forme le dérivé diarylé (V).



Nous indiquons ci-dessous les constantes de quelques-uns de ces composés :

Ar.	(IV).	(V).
C_6H_5	$\acute{E}_{0,1}$ 109°	$\acute{E}_{0,1}$ 143° F 68° [6]
$C_6H_4CH_3$ (*o*)	$\acute{E}_{0,1}$ 87-88°	$\acute{E}_{0,1}$ 126-127°
C_6H_4Cl (*o*)	$\acute{E}_{0,1}$ 103-105° F 37°	F 50°
C_6H_4Cl (*p*)	$\acute{E}_{0,1}$ 120-125° F 61°	F 84
$C_6H_3Cl_2$-2,4	$\acute{E}_{0,1}$ 127-130° F 53°	F 81
$C_6H_4NO_2$ (*p*)	F 110°	F 178

b. Dialcoylaminométhyl-3 aryloxyméthyl-3 oxétannes (II). — Par action des amines secondaires en milieu benzénique ou toluénique à 110-130° sur les oxétannes bromés (V), on obtient les dialcoylaminométhyl-3 aryloxyméthyl-3 oxétannes avec d'excellents rendements.

Les amino-oxétannes (II) sont très sensibles à l'action des acides forts, aussi n'est-il pas possible d'isoler leurs sels d'acides minéraux en raison de leur labilité. Par contre, les sels d'acides organiques sont stables. Nous avons préparé les maléates acides en vue de l'étude pharmacologique de ces substances. Les sels d'ammoniums quaternaires sont également stables, ils s'obtiennent aisément par action d'un halogénure d'alcoyle sur l'amino-oxétanne (II) en solution acétonique.

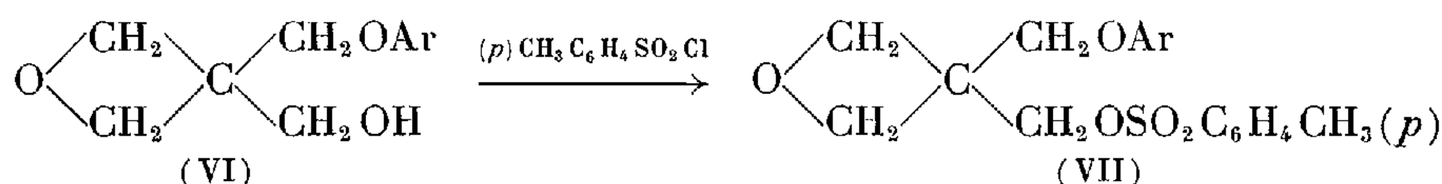
Nous indiquons ci-dessous quelques constantes des composés (II) ainsi obtenus.

Ar.	NRR'.	Base.	Maléate acide.	Bromo-méthylate.
C_6H_5	$N(CH_3)_2$	$\dot{E}_{13}$ 165°	F 136°	F 166°
C_6H_5	$N(C_2H_5)_2$	$\dot{E}_{0,1}$ 96-98°	F 98	F 170
C_6H_5	N⟨piperidino⟩	$\dot{E}_{0,1}$ 109-110°	F 130	–
$C_6H_4CH_3$ (*o*)	$N(CH_3)_2$	–	F 107	F 226
C_6H_4Cl (*p*)	$N(CH_3)_2$	$\dot{E}_{0,1}$ 105-107°	F 139	F 180
C_6H_4Cl (*p*)	$N(C_2H_5)_2$	$\dot{E}_{0,1}$ 115-117°	F 109	F 200
C_6H_4Cl (*p*)	N⟨piperidino⟩	$\dot{E}_{0,1}$ 124-127° F 44°5	F 140	–

Tous les dérivés décrits présentent dans l'infrarouge une bande d'absorption entre 10 et 10,3 μ caractéristique du cycle oxétanne ([7]), ([8]).

2° *A partir des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes* (VI) dont nous avons indiqué la préparation ([1]).

Ces composés (VI) sont transformés en tosylates (VII) par action du chlorure de *p*-toluène sulfonyle dans le toluène à froid en présence de pyridine. L'action des amines secondaires sur ces esters (VII) dans les mêmes conditions que précédemment conduit également aux amino éthers (II).



Cette méthode comporte toutefois, à partir du pentaérythritol, un stade de plus que la méthode précédente et les rendements sont légèrement inférieurs.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) P. Piganiol, J. Cheymol, J. Seyden-Penne et P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 255.

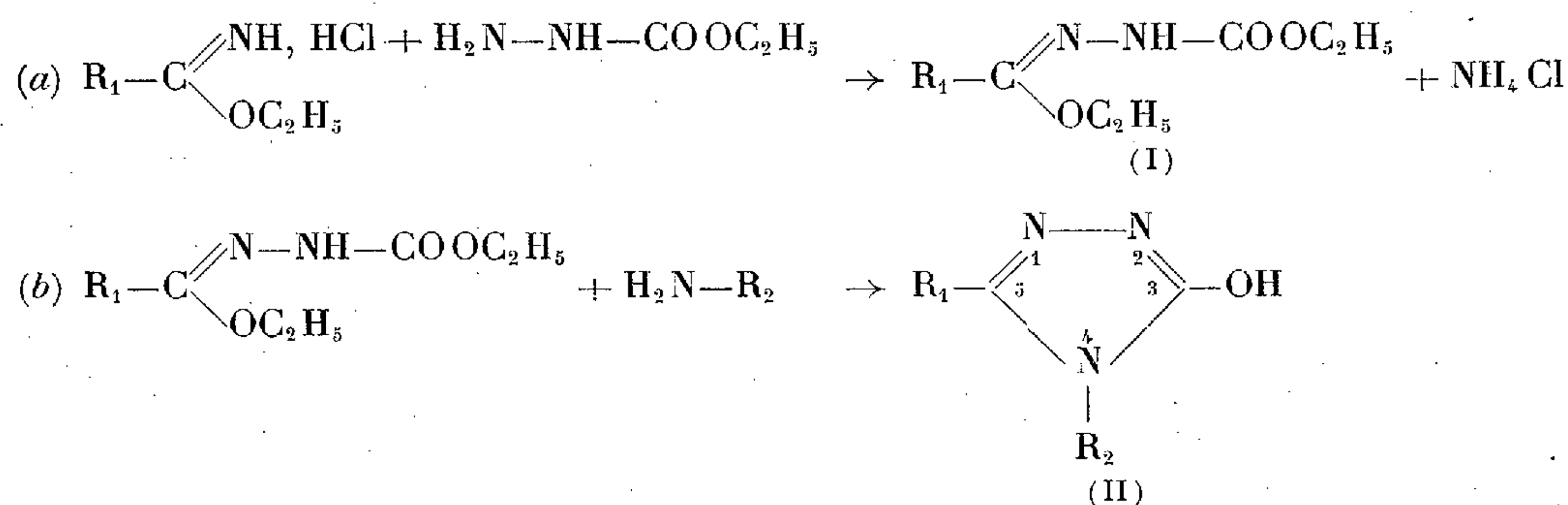
(2) M. Beyaert et F. Govaert, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 42, 1939, p. 776.
(3) C. Hurd et P. Perletz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 38.
(4) C. Djerassi et C. Scholz, *Ibid.*, 69, 1947, p. 1688.
(5) B. Horrom et H. Zaugg, *Ibid.*, 79, 1957, p. 1754.
(6) A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3648.
(7) G. M. Barrow et S. Searles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1175.
(8) R. Guépet, J. Seyden-Penne, P. Piganiol et P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'oxy-3 triazoles-1.2.4 à partir d'iminoéthers.* Note (*) de M. **Marcel Pesson**, Mlle **Simone Dupin** et M. **Michel Antoine**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'hydrazinocarbonate d'éthyle, condensé avec les chlorhydrates d'iminoéthers conduit à des carbéthoxyhydrazones d'esters qui, sous l'action des amines primaires, fournissent des oxy-3 triazoles-1.2.4 substitués en 4 par le radical de l'amine mise en œuvre. Étude de la réaction en fonction des iminoéthers utilisés.

Poursuivant nos travaux sur la synthèse de dérivés de l'oxy-3 triazole-1.2.4 [1], nous avons mis au point une méthode de préparation de ces substances à partir des iminoéthers et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle. Cette technique comporte deux temps : *a.* la condensation d'un chlorhydrate d'iminoéther et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle fournit une carbéthoxyhydrazone d'ester (I); *b.* cette carbéthoxyhydrazone, traitée par une amine primaire donne, par départ de 2 mol d'alcool, un oxytriazole (II) dont le substituant en 4 est constitué par le radical de l'amine primaire utilisée.



La première réaction est aisément réalisée par addition de 1 mol d'hydrazinocarbonate d'éthyle en solution alcoolique à une solution agitée et refroidie d'un chlorhydrate d'iminoéther en léger excès (1,1-1,3 mol) dans le même solvant. Après agitation plusieurs heures à température comprise entre 0 et 10°, la carbéthoxyhydrazone formée peut être isolée par dilution à l'eau, extraction par un solvant convenable, séchage, concentration et recristallisation. Parfois, la simple dilution à l'eau amène la cristallisation du produit qui est alors essoré et recristallisé. Nous donnerons comme exemple la préparation de la carbéthoxyhydrazone de l'acétate d'éthyle : une solution de chlorhydrate d'iminoacétate d'éthyle (18,4 g) dans l'alcool absolu (80 ml) est agitée et refroidie (glace + sel). On ajoute goutte à goutte une solution d'hydrazinocarbonate d'éthyle (12,5 g) dans l'alcool absolu (30 ml) (température comprise entre 0 et 10°). Après agitation 4 h à température inférieure à 10°, la solution est filtrée (pour séparer le NH_4Cl

précipité) et concentrée à 30°. Le résidu visqueux cristallise par addition d'eau glacée (50 ml), on essore, sèche et recristallise dans l'éther de pétrole F 68° (calculé %, C 48,26; H 8,1; N 16,08; trouvé %, C 48,34; H 7,91; N 16,01) (Rdt 14,7 g, 70 %). Nous avons préparé de même à partir des chlorhydrates d'iminoéthers correspondants : la carbéthoxy-hydrazone du phénylacétate d'éthyle F 90° (Rdt 73 %) (calculé %, C 62,38; H 7,25; N 11,19; trouvé %, C 62,62; H 7,17; N 10,98); la carbéthoxyhydrazone du benzoate d'éthyle F 80° (calculé %, C 61; H 6,83; N 11,86; trouvé %, C 61,08; H 6,78; N 11,85); la carbéthoxyhydrazone du diphénylacétate d'éthyle F 124° (calculé %, C 69,72; H 6,79; N 8,58; trouvé %, C 69,46; H 6,87; N 8,6); la carbéthoxyhydrazone du phtalimido-acétate d'éthyle F 142° (calculé %, C 56,42; H 5,37; N 13,16; trouvé %, C 56,61; H 5,71; N 13,03).

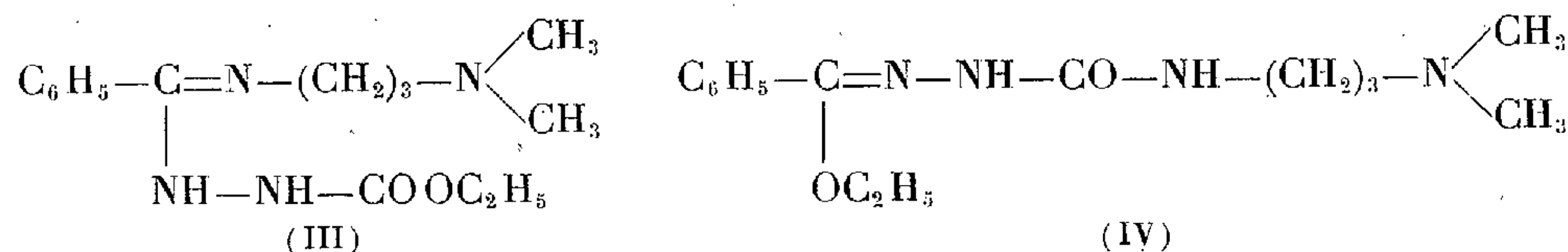
La seconde réaction est réalisée par chauffage (1 h) à 150° d'une carbéthoxyhydrazone avec un excès d'une amine grasse ou aromatique. Si le point d'ébullition de l'amine est inférieur à cette température, on peut opérer à l'autoclave, au besoin en présence d'un solvant. Les oxytriazole sont isolés du produit brut de la réaction par extraction alcaline (soude 2 N), suivie d'acidification et recristallisation dans un solvant convenable.

Ainsi, la carbéthoxyhydrazone de l'acétate d'éthyle donne : avec l'aniline, l'oxy-3 phényl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4 F 155° (Rdt 70 % ([1]); avec la benzylamine, l'oxy-3 benzyl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4 qui, recristallisé dans l'eau, retient 1 mol de solvant perdue à 100° sous vide, anhydre il fond à 150° (calculé %, C 63,47; H 5,86; N 22,21; trouvé %, C 63,65; H 5,9; N 22,26); avec la cyclohexylamine, l'oxy-3 cyclohexyl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4 F 171° (Rdt 59 %) (calculé %, C 59,64; H 8,34; N 23,19; trouvé %, C 59,67; H 8,48; N 23,37); avec la butylamine, l'oxy-3 butyl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4 F 80° (Rdt 62 %) (calculé %, C 54,17; H 8,44; N 27,08; trouvé %, C 54,18; H 8,61; N 27,18).

La carbéthoxyhydrazone du phénylacétate d'éthyle se comporte de même et donne : avec l'aniline, l'oxy-3 phényl-4 benzyl-5 triazole-1.2.4 F 159° (calculé %, C 71,69; H 5,21; N 16,72; trouvé %, C 71,55; H 5,13; N 16,54); avec la β-diéthylaminoéthylamine, l'oxy-3 β-diéthylamino-éthyl-4 benzyl-5 triazole-1.2.4 F 110° (calculé %, C 65,66; H 8,08; N 20,42; trouvé %, C 65,74; H 8,29; N 20,27); avec la γ-diéthylamino-propylamine, l'oxy-3 γ-diéthylaminopropyl-4 benzyl-5 triazole-1.2.4 F 92-93° (calculé %, C 66,63; H 8,39; N 19,43; trouvé %, C 66,64; H 8,43; N 19,5).

La condensation de la carbéthoxyhydrazone du benzoate d'éthyle avec les amines s'effectue plus difficilement. Avec l'aniline nous avons pu obtenir l'oxy-3 diphényl-4.5 triazole-1.2.4 F 259°, cependant le rendement est faible (12 %). Avec la γ-diméthylaminopropylamine, le seul produit que nous avons pu isoler, F 99°, a pour formule brute $C_{15}H_{24}N_4O_2$ (calculé %, C 61,62; H 8,27; N 19,16; C_2H_5O 15,38; trouvé %, C 61,87;

H 8,49; N 19,53; C_2H_5O 14,88), il pourrait répondre à l'une des structures (III) ou (IV). Il n'a pu être cyclisé en oxytriazole quelles que soient les conditions expérimentales.



La carbéthoxyhydrazone du diphénylacétate d'éthyle n'a pu être condensée avec l'aniline; avec la γ-diméthylaminopropylamine, nous avons obtenu un produit non cyclisé, F 144°, de formule brute $C_{22}H_{30}N_4O_2$ (calculé %, C 69,08; H 7,91; N 14,65; C_2H_5O— 11,76; trouvé %, C 69,13; H 8,03; N 14,64; C_2H_5O— 11,95).

Des essais effectués avec la carbéthoxyhydrazone du phtalimidoacétate d'éthyle n'ont conduit qu'à des produits résineux dont il n'a pas été possible d'isoler de composé défini.

En conclusion, la condensation des carbéthoxyhydrazones d'esters et des amines grasses ou aromatiques nous a permis de préparer un certain nombre d'oxy-3 triazoles disubstitués en 4.5. Il semble toutefois que la réussite de cette réaction dépende de facteurs mal connus. Elle ne paraît pas donner de résultat satisfaisant avec les carbéthoxyhydrazones d'esters d'acides aromatiques. Avec les carbéthoxyhydrazones d'esters d'acides gras, elle semble assez générale à condition que les substituants α ne soient pas trop volumineux; enfin, les conditions de la cyclisation (température élevée) peuvent être défavorables si le radical de l'ester est porteur de fonctions sensibles à l'action des amines.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) M. PESSON et S. DUPIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3830. Récemment, H. Gehlen et coll. (*Ann. Chem.*, 639, 1961, p. 100) ont également obtenu ce produit par une autre voie.

(2) Les produits analysés ont été séchés à chaud sous vide. Les points de fusion sont pris au bloc Köfler.

MINÉRALOGIE. — *Sur les minéraux ferrifères des bauxites*. Note (*) de Mlles **Simonne Caillère** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de bauxites provenant de l'Hérault nous a révélé que le constituant essentiel de ces minerais est une boehmite ferrifère.

Les bauxites sont en général formées de deux parties, une masse relativement homogène, englobant des concrétions de tailles variables. Leur couleur passe du blanc au brun rouge foncé et présente souvent des teintes intermédiaires; une pâte claire peut contenir des pisolites foncés et une pâte rouge des concrétions soit blanches, soit brunes.

Nous avons étudié une série de bauxites provenant de l'Hérault, et, pour la commodité de l'exposé, nous distinguerons, comme dans une Note antérieure ([1]), les bauxites blanches et les bauxites rouges. L'étude de ces minerais a été effectuée en utilisant une série de méthodes physiques dont les résultats se recoupent et se complètent : examen microscopique en lumière transmise et réfléchie, analyse thermique différentielle, étude thermopondérale, étude de l'absorption dans l'infrarouge (région de 2 à 15 μ ou de 4 000 à 650 cm^{-1}), examen à l'aide des rayons X. Les résultats obtenus ont permis l'interprétation minéralogique quantitative des analyses chimiques.

Bauxites blanches. — L'un des échantillons, recueilli à Carlencas (au Nord du Bois de Levas) ([2]) est d'un blanc franc. Son diagramme de rayons X et son spectre infrarouge montrent qu'il est constitué presque uniquement par de la boehmite. Toutefois, le diagramme X révèle la présence d'une raie diffuse vers 14 Å. Sur la courbe thermique différentielle, on distingue, outre le crochet endothermique de la boehmite à 480°, des inflexions faibles vers 680, 900 et 1025°. L'étude thermopondérale fait apparaître une perte de poids de 14 % entre 375 et 800° qui correspond à une teneur en boehmite d'environ 93 %. Les résultats de l'analyse chimique (colonne I du tableau) permettent de déduire la composition minéralogique suivante : boehmite, 92,5 %; phyllite à 14 Å, 6 %; H_2O^+, 1 %.

Une bauxite blanche dense, provenant de Bédarieux, donne une courbe thermique différentielle très analogue à celle de l'échantillon précédent. Le constituant essentiel est toujours la boehmite, mais le diagramme de rayons X et le spectre infrarouge révèlent la présence de la kaolinite. L'analyse chimique (colonne II) permet de calculer 92,5 % de boehmite, 3 % de kaolinite, 1 % de phyllite à 14 Å, et 1 % de TiO_2.

Assez différente est la constitution d'une bauxite de Cazouls-lès-Béziers, dont la courbe thermique différentielle présente deux très grands crochets endothermiques vers 280 et 500°, et un phénomène exothermique vers 1000°.

	Bauxites blanches.			Bauxites rouges.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
SiO_2	1,5	1,7	18,6	2,8	2,35	5,5
Al_2O_3	79,5	79,4	53,5	59,7	56	30,4
Fe_2O_3	–	–	–	21,9	25,30	47
FeO	–	–	–	–	0,20	–
TiO_2	–	1	1,5	–	1,90	–
MnO	–	–	–	–	0,20	–
CaO	1,5	1,3	1,5	1	0,60	1,9
MgO	1	0,3	0,8	0,3	1	1,1
H_2O –	1	–	–	0,6	0,30	1
» +	15	15,9	24	13,5	12,60	12,6
	99,5	99,6	99,9	99,8	100,45	99,5

Le spectre infrarouge et le diagramme X montrent que les constituants essentiels sont l'hydrargillite et la kaolinite. Le diagramme X révèle en outre la présence de la phyllite à 14 Å, peu stable, qui montre un phénomène de gonflement dans le glycérol; il s'agit d'une pseudo-chlorite ou chlorite gonflante, et c'est vraisemblablement une phyllite de même type que contiennent les échantillons précédents. Les données de l'analyse chimique (colonne III) conduisent à la composition minéralogique suivante : hydrargillite, 55 %; kaolinite, 39 %; TiO_2, 1,5 %; pseudochlorite, 4 %.

Bauxites rouges. — Une bauxite de Carlencas [2] (analyse colonne IV) présente sur la courbe différentielle un énorme crochet endothermique vers 470°, et un accident exothermique vers 1000°. L'étude thermogravimétrique fait apparaître une perte de poids de 1 % jusqu'à 375°; entre 375 et 600°, 10,4 % et, au-delà, 0,6 %. Le spectre infrarouge montre, très bien marqués, les maximums caractéristiques de la boehmite, et, à peine indiquées, les bandes de la kaolinite. Le diagramme de rayons X confirme la présence d'une boehmite typique et de kaolinite. L'interprétation minéralogique de l'analyse conduit à calculer 94 % d'une boehmite ferrifère et 6 % de kaolinite, ce qui utilise la totalité de l'eau mise en évidence par l'étude thermopondérale. Le fer se situe donc entièrement dans le réseau de la boehmite qui contient alors environ 1 atome de fer pour 4 d'aluminium.

C'est à une interprétation analogue que conduit l'étude d'une bauxite à pâte rouge et petits pisolites de même teinte de Bédarieux (analyse colonne V). Les différentes techniques utilisées permettent de calculer la composition minéralogique suivante : boehmite ferrifère, 87 %; hématite, 6 %; oxyde de titane, 2 %; pseudochlorite, 4 %. Dans ce cas, la boehmite comporterait environ 1 atome de fer pour 5 d'aluminium. Ici, on est conduit à admettre la présence d'un excès de Fe_2O_3. D'ailleurs, l'hématite est visible au microscope par réflexion et ses raies caractéristiques apparaissent sur les diagrammes de rayons X.

Une autre bauxite du gisement de Bédarieux, très dense, caractérisée par une couleur homogène, a la composition chimique figurant dans la

colonne VI. L'étude de cet échantillon, particulièrement riche en fer, est très intéressante : elle conduit à penser que la totalité du fer mis en évidence par l'analyse entre dans le réseau d'une boehmite ferrifère comportant, à peu de choses près, 1 atome de fer pour 1 d'aluminium. Cette boehmite, qui représente 87 % de l'échantillon, est associée à 9 % de kaolinite et 3 % de pseudo-chlorite.

En conclusion, dans les bauxites étudiées, les minéraux sont le plus souvent cryptocristallins et les gels en sont absents; le fer ne se trouve jamais à l'état de goehtite ou de lépidocrocite; la boehmite est le constituant essentiel de la plupart des échantillons de l'Hérault. Ce minéral, purement alumineux dans les bauxites blanches, est ferrifère dans les minerais rouges .La substitution du fer à l'aluminium, qui semble pouvoir atteindre le rapport 1 : 1, s'opère sans perturbation du réseau : les diagrammes X ne montrent aucune variation des distances réticulaires et les spectres infrarouges, dans l'ensemble, sont extrêmement voisins; seule, l'étude thermopondérale traduit la variation de composition de l'hydroxyde, d'autant moins hydraté qu'il contient plus de fer. Il semble que le remplacement de l'aluminium par le fer dans le réseau de la boehmite ne soit pas un fait isolé, mais qu'il puisse s'étendre à d'autres hydroxydes d'alumine comme l'hydrargillite. Inversement, on a pu montrer que des hématites de synthèse pouvaient contenir de l'aluminium ([3]). Les minéraux ferrifères essentiels des bauxites sont donc des hydroxydes alumineux dans le réseau desquels des atomes de fer se sont substitués à des atomes d'aluminium.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) S. Caillère et Th. Pobeguin, *C. R. Congrès des Soc. Sav.*, Montpellier, 1961 (sous presse).

([2]) Procuré par M. Bernard Gèze.

([3]) S. Caillère, S. Hénin et L. Gatineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3677.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Ponctualisation des charges dans les structures cristallines du type ionique.* Note (*) de M. **Joseph D. H. Donnay** et Mme **Gabrielle Donnay**, transmise par M. Jean Wyart.

Les centres de charges ioniques proches voisines fonctionnent, indépendamment de leur signe, comme points homologues de l'assemblage liaisons. La structure de la barytine en donne des exemples à deux dimensions (projections sur *yz* et *zx*) et à une dimension (projection sur *x*).

On sait [1] que dans certaines structures ioniques simples, des ions de charges égales mais de signes opposés jouent le rôle de points équivalents pour l'interprétation de la morphologie aux termes de la loi de Bravais. La ponctualisation des charges ioniques est le postulat à la base de cette interprétation, postulat si naturel qu'on risque de le perdre de vue.

Georges Friedel y a eu recours dans le cas classique de NaCl — structure cubique, maille d'arête a à faces centrées —, où les ions élémentaires sont remplacés par des charges unitaires concentrées aux nœuds d'un réseau cubique simple à maille d'arête $a/2$. La calcite $CaCO_3$ est l'exemple par excellence de la ponctualisation d'ions complexes ($CO_3^=$) : le réseau dont les nœuds portent les charges doubles, tant négatives que positives, est le réseau morphologique auquel la loi de Bravais conduisit Friedel.

Notre but est de généraliser le concept de ponctualisation des charges, par extension au cas de plusieurs ions de même signe. La morphologie de la barytine $BaSO_4$ est instructive à cet égard [2]. La loi de Bravais de 1849 n'exprimait les faits que tant bien que mal; la loi généralisée de 1937 s'avère impuissante [3]; le truchement des pseudo-périodes [4] n'est pas entièrement satisfaisant [5]. La deuxième généralisation de la loi de Bravais [6] résout le problème et mène tout droit à la ponctualisation de paires d'ions voisins.

On part du groupe spatial structural *Pnma* ($a : b : c = 1{,}6304 : 1 : 1{,}3136$), qui double le paramètre a des morphologistes. Étant donné que la forme générale dominante est $z(211)$ et que cette forme z, prise comme (111), définirait correctement le réseau morphologique, lequel serait de mode primitif, on conclut que les faces (hkl) de la notation structurale doivent satisfaire au critère « h pair ». Ceci implique la bissection du paramètre a dans l'assemblage liaisons à trois dimensions; on retrouve ainsi le résultat de Hartman et Perdok [3], savoir, que $a/2$ est la période énergétique de la chaîne de liaisons suivant l'axe des x.

La zone des ($0kl$), à l'analyse morphologique, se révèle du type simple avec (011) dominante, ce qui demande un treillis réciproque de mode primitif. Comme le treillis structural $b^\star\ c^\star$ est à maille centrée, on postule des critères d'extinction supplémentaires exigeant que k et l soient tous deux pairs. La face dominante se notera (022). Au treillis réciproque ($2b^\star$, $2c^\star$) devra correspondre un treillis direct ($b/2$, $c/2$), valide pour l'assem-

blage liaisons à 2 dimensions de la projection de la structure sur le plan *yz*. C'est ce qu'on observe sur cette projection (de la structure connue), pourvu qu'on y remplace par des points équivalents les paires d'ions (projetés) voisins et de même signe.

La zone des (*h*01), du type simple avec (101) dominante, doit obéir au critère supplémentaire « *h* et *l* tous deux pairs », sous peine de se voir octroyer une importance théorique trop grande. Tandis que la structure projetée sur le plan *zx* est régie par la maille primitive *ca*, l'assemblage liaisons à 2 dimensions requiert la maille primitive (*c*/2, *a*/2). Celle-ci apparaît effectivement sur la projection après ponctualisation.

La zone des (*hk*0), du type simple avec (210) dominante, s'explique parfaitement par le groupe spatial structural qui, en vertu du plan glissant *a* demande la bissection de *a* en projection *xy*. Elle ne nous fournit donc aucun renseignement nouveau sur l'assemblage liaisons à deux dimensions.

Le pinacoïde *a*, auquel le groupe P*nma* assignerait le symbole (200), doit s'écrire (400) pour exprimer l'importance relative des pinacoïdes : *c*(002), *b*(020), *a*(400), déduite de l'observation. Si l'on projette la structure sur une droite parallèle à l'axe des *x*, on doit s'attendre à ce que la période énergétique de l'assemblage liaisons à une dimension soit égale à *a*/4. C'est bien ce qui a lieu par ponctualisation des charges projetées.

On ne peut, il est vrai, substituer une charge centrale unique aux deux charges d'une paire d'ions de même signe qu'à la condition d'introduire un quadrupôle compensateur. Notons ici que les interactions charge-charge charge-quadrupôle, quadrupôle-charge et quadrupôle-quadrupôle entre une première paire d'ions Ba^{2+} et la paire voisine d'ions $SO_4^{=}$, située à une distance d'une demi-translation structurale, sont égales chacune à chacune par raison de symétrie aux interactions entre cette paire d'ions $SO_4^{=}$ et une deuxième paire d'ions Ba^{2+}, distante elle-aussi d'une demi-translation le long du même axe. Il est donc légitime de considérer les centres de charges comme points équivalents au point de vue des liaisons.

M. H. F. Hameka nous a suggéré l'introduction du quadrupôle, qui justifie notre extension de la ponctualisation des charges et qui, dans un autre ordre d'idées, pourrait peut-être simplifier les calculs d'énergie de structure à partir de la constante de Madelung.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) G. FRIEDEL. — *Leçons de Cristallographie*, 1926, p. 144.

(2) Pour plus de détails, consulter notre travail *Centers of charges inferred from barite morphology* (à paraître dans *Kristallografiya*).

(3) P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 525; A. F. SEAGER, *Miner. Mag.*, 32, 1959, p. 63.

(4) P. HARTMAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3288.

(5) Nous établissons la liste suivante (notation structurale) : (001), (210), (010), *(212), (100), (011), *(201), *(230), *(214), (211), *(232), *(012), *(610), (101). La liste de Hartman omet les symboles marqués de l'astérisque.

(6) J. D. H. DONNAY et G. DONNAY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 908 et 1982.

(*Crystallographic Laboratory, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland et Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, D. C., États-Unis d'Amérique.*)

GÉOLOGIE. — *Les formations continentales post-viséennes de Taoudeni (Sahara occidental).* Note de M. **Jean Fabre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Trois formations argilogréseuses rouges (l'inférieure datée du Namurien) terminent la sédimentation paléozoïque. Elles sont couronnées par des quarzites mésozoïques à bois qui ont fossilisé une surface de pénéplanation.

Le bassin sédimentaire de Taoudeni, esquissé à l'aurore du Paléozoïque, a été comblé par des formations minces et lacunaires récemment étudiées par J. R. Villemur et S. Rouaix (1). Ces formations se terminent par du Carbonifère continental recouvert en discordance par d'autres sédiments continentaux attribués au Mésozoïque.

Le Carbonifère continental. — Il est traversé, comme les séries sous-jacentes, par un réseau de dykes de dolérite. On peut y distinguer deux parties :

a. Le Namurien. — Nous avons décrit (2) le passage très progressif des séries marines à *Gigantoproductus* aux formations continentales. Les 80 à 100 m d'argiles à gypse et de grès rouges lenticulaires qui les surmontent ont les caractères de dépôts fluviatiles; les lits calcaires sont rares, le gypse, abondant dans la partie médiane et supérieure de la formation, se présente en faisceaux de lits minces interstratifiés et en filonets cloisonnant les gros bancs d'argilite. Cette association avec d'anciens sables et argiles fluviatiles et peut être éoliens suggère une genèse analogue à celle des dépôts salins des chotts et sebkhras actuels des marges du désert.

Les premiers mètres de base sont fossilifères : *Candona, Leaia* cf. *tricarinata, Estheria* cf. *simoni* (dét. R. Feys), sols de végétation à radicelles et *gros Stigmaria* en place. La flore est typiquement namurienne : *Bothrodendron* cf. *minutifolium*, cf. *Rhodea, Asterophyllites charæformis, Sphenophyllum cuneifolium, Neuropteris* sp. cf. *Protolepidodendron, Mesocalamites.*

L'évolution des conditions de dépôt au cours du Namurien est graduelle, des calcaires marins aux couches de passage lagunaires ou lacustres, puis aux argilites sableuses et grès à plantes nés dans des conditions marécageuses ou lacustres, enfin aux argilites et grès à gypse pratiquement azoïques.

b. Au-dessus vient une formation argilogréseuse versicolore [les « argiles calcarifères et glauconieuses » de Th. Monod (3)] qui affleure au centre de la cuvette, du Guelb Dorno à la falaise du Khenachich. Son extension vers l'Ouest n'est pas connue. La sédimentation, fine, est plus régulière et homogène que dans la série sous-jacente : argilites micacées, grès fins spathiques à concrétions ferrugineuses. Les conglomérats et lits calcaires sont rares et peu épais. Le gypse est exceptionnel; par contre on y rencontre d'assez nombreux lits de palygorskite (3), (5) inconnus dans le Namurien.

Peu de fossiles : quelques tubulures et une petite lumachelle, découverte par Meyendorff [5], à *Carbonicola* du groupe de *C. acuta*, proche de la forme décrite par P. Deleau dans le Westphalien de Ksiksou [6]. La puissance de ces couches horizontales et lenticulaires n'excède pas 200 à 300 m.

Le Continental post-Carbonifère. — Le Continental qui surmonte le Carbonifère comporte lui aussi deux formations distinctes séparées par une surface de pénéplanation remarquable.

a. A la base, des grès et des argiles rouges dont la distinction, sur le terrain, d'avec le Carbonifère est essentiellement subjective, fondée, en l'absence de fossiles et de surface de ravinement nette et généralisée, sur la lithologie, la répartition horizontale : cette formation paraît combler des creux de la surface paléozoïque, surmontant ici du Carbonifère supérieur (oglats du Khenachich, Oum el Jeiem), là du Viséen-Namurien (S de Guettara). Le fer est abondant, en pigment, oolites, nodules ou lits interstratifiés; les amas carbonatés, fréquents, irréguliers, pourraient être attribués à des concrétions pédogénétiques formés à la base de racines ou à des remplissages de terriers d'animaux fouisseurs. Les conglomérats sont localisés et intraformationnels et ne correspondent pas à une érosion importante et généralisée. Cette formation paraît postérieure aux dykes de dolérite. La destruction des parties aériennes de ces intrusions a pu fournir notamment le fer qu'on y trouve en si grande abondance. Comme l'avait pensé Meyendorff il pourrait s'agir là d'un Permotrias tout autant que de Mésozoïque franc.

b. La surface Khenachich. — Les couches ci-dessus comme toutes les séries paléozoïques antérieures ont été rabotées par une surface d'érosion remarquablement plane, suivie en compagnie de A. Duchemin sur 240 km d'Ouest en Est, d'Oum el Jeiem à In Dagouber, des argiles et grès rouges « Permotriasiques » ou carbonifères aux grès de l'Erg Chech (Cambro-Dévonien). Par sa régularité elle évoque la surface Gondwana [7] d'Afrique australe et pourrait être du même âge (Crétacé). Actuellement complètement disséquée au Nord de la falaise du Khenachich elle a pu subsister au Sud sous la protection de la couverture, maintenant dégradée, des quartzites susjacents. Par places elle est encroûtée de « calcretes » [7] ou de petits conglomérats polygéniques ferrugineux et carbonatés.

c. Les quartzites Khenachich. — Après cette période de pénéplanation la surface Khenachich a été recouverte par des grès blancs et des quartzites homogènes mais, autant qu'on puisse en juger, peu épais (15 à 20 m au maximum). Les stratifications entrecroisées, fluviatiles et probablement aussi éoliennes y sont fréquentes. A la base, ils contiennent des troncs silicifiés, surtout dans le secteur des oglats du Khenachich. Vers le Sud apparaissent des intercalations de micro quartzites et de pélites porcelanées blanches. On a assimilé cette formation au Continental intercalaire.

Tandis que la subsidence tendait à devenir nulle, la fin du comblement de la cuvette de Taoudeni paraît s'être déroulé depuis le Namurien sous

un régime purement continental et un climat relativement chaud et sec (analogue à celui qui a pu régner en Europe au Permien supérieur), moins humide en tous cas qu'au Nord de la mésogée, et certainement pas humide et froid ([8]). La terre dès cette époque connaissait des zones climatiques différenciées, différences que la flore namurienne n'était peut-être pas encore en mesure de refléter.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) J. R. VILLEMUR, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 11 et 27; S. ROUAIX, Rapport de fin de campagne, *B. R. G. M.*, Dakar, 1956.

([2]) J. FABRE et J. R. VILLEMUR, *Ann. Soc. géol. Nord*, 79, 1959, p. 89.

([3]) TH. MONOD, *Notes géologiques sur le Sahara occidental, B. R. G. M.*, Dakar (non daté).

([4]) A. MEYENDORFF, *Carnets*, 1942 (Inédit).

([5]) S. CAILLÈRE, *Congrès Soc. Sav.*, Bordeaux, 1939, p. 147-150.

([6]) W. J. JONGMANS et P. DELEAU, *Serv. Carte géol. Algérie*, Mém. n° 13, 1951.

([7]) L. C. KING, *South African scenery*, Oliver and Boyd, London, 1951, 2e éd.

([8]) G. M. BAIN, *XXVe Congrès international de Géologie*, Copenhague, part. XII, 1960, p. 84.

(*Centre de Recherches sahariennes.*)

GÉOLOGIE. — *Possibilités de passage des granites par l'état de fusion. Conséquences métallogéniques et géochimiques.* Note (*) de M. **Jean Laffaille**, présentée par M. Jean Wyart.

A partir de la conception de J. H. Brunn de la montée de fluides chauds par décompression sous les anticlinaux comme cause de granitisation, on conclut au passage par l'état vitreux des granites, et l'on explique la métallogénie associée par effet de « zone fondue », et le caractère alcalin des granites tardifs et d'un volcanisme acide dominant.

La justification très rationnelle que donne J. H. Brunn ([1]) de la localisation des granites dans l'espace et le temps pose les questions du milieu d'origine des fluides chauds en cause, de leur nature et des modalités de leur migration. Aux profondeurs où le degré géothermique normal permet de trouver les températures nécessaires, il peut s'agir de sima ou de sial, l'un ou l'autre à l'état solide comme la sismologie oblige à l'admettre. On peut douter que le sima profond contienne, sauf contamination locale, beaucoup de constituants volatils : le caractère tranquille du volcanisme fissural, et la compacité des filons de dolérite qui l'ont alimenté (exemple : Nord-Ouest de la Bretagne) ne sont pas en faveur de cette idée. Par contre, le sial profond, constituant la racine des orogènes, dont la gravimétrie et la sismologie concourent à démontrer l'existence, est attribué avec vraisemblance à l'enfoncement, soit sous forme d'invagination ou de compartiment chevauché (Vening-Meinesz), soit sous forme de bourrelet plastique (Van Bemmelen), de roches relativement superficielles sédimentaires ou métamorphisées, imprégnées de solutions d'abord salines, ayant pu évoluer [Nieuwenkamp ([2])] en silicates alcalins, déjà très solubles à la température ordinaire. Ces fluides sont très tôt à des pressions bien supérieures à la pression hydrostatique, et voisines de la pression lithostatique [J. Goguel ([3])].

Leur émission massive, sous l'effet de la décompression envisagée par J. H. Brunn, pose le problème de l'état physique sous lequel ils sont emmagasinés. La porosité, admise par Nieuwenkamp à ces profondeurs, ou l'inclusion dans les lacunes de cristallisation, ne représentent qu'un volume relatif faible. De plus, le dégagement exigerait, dans ce dernier cas, une véritable pulvérisation. Une dissolution dans une phase solide homogène est plus vraisemblable : il y a peu d'objections, sous les conditions physiques et chimiques réunies, à ce qu'une homogénéisation préalable ait eu lieu, en un verre au-dessous du point de ramollissement maintenu élevé par la pression. Le dégagement par décompression peut alors se concevoir par une fusion progressive, suivie de démixtion en une phase cristalline ([4]), à travers les interstices de laquelle une phase liquide beaucoup plus fluide peut circuler et s'échapper aisément. Aux niveaux supérieurs, les mêmes successions : mélanges vitreux, solidification par rémission orogénique et

réaugmentation de la pression lithostatique, puis nouvelles décompressions et nouveaux départs peuvent se répéter, tant que le potentiel thermique et chimique reste suffisant.

L'idée du passage des granites par l'état fondu a été très contestée. S'agissant de granites francs, elle peut se justifier par les expériences de J. Wyart et G. Sabatier, et de H. G. F. Winckler ([4]); par la structure massive des granites, effaçant les textures des roches préexistantes, par l'âge unique de la genèse de leurs minéraux dans la limite de précision de méthodes variées (K-Ar, Rb-Sr, plomb-α), obtenu dans de très nombreuses séries d'essais [A. Holmes ([5])], en accord avec celui que la stratigraphie permet d'assigner à leurs formations. Cette complète réorganisation paraît bien équivalente à une fusion. Il n'est, ni nécessaire que cet état fondu ait comporté une grande fluidité, ni probable qu'il ait intéressé à la fois une grande épaisseur : on doit plutôt concevoir un « front » hydrique, thermique et chimique [J. Jung ([6])], progressant à travers la masse, suivi après passage des fluides en excès du commencement de la recristallisation.

Limitant le recours aux apports juvéniles, certains auteurs [E. Raguin ([7])] ont envisagé la concentration par les granites d'éléments métalliques dispersés. Le parcours d'une « zone fondue » à travers les massifs granitisés suggère un mécanisme de concentration analogue au procédé de purification par « zone fondue » appliqué aux métaux et aux corps organiques, cette zone fondue chassant les impuretés devant elle. Ici ce seraient des éléments à faible teneur, notamment les éléments à *clarke de concentration* très bas, qui se trouveraient refoulés sur la marge de la zone granitisée et déposés suivant les modalités distinguées par les métallogénistes.

Les apports répétés de fluides alcalins chauds, jugés nécessaires pendant plus d'un siècle par les nombreux auteurs que cite H. H. Read ([8]) et par des auteurs plus récents ([1]), expliquent le caractère de plus en plus alcalin des granites de plus en plus tardifs, « en massifs circonscrits » ou « ultimes », quoique leur énergie thermique et chimique puisse s'amortir dans l'assimilation de roches diverses pour donner des types moins acides et plus calciques.

A côté des mécanismes de différenciation admis dans les réservoirs magmatiques hypovolcaniques (reconnus sous les volcans actuels, notamment par effet d'écran sur les vibrations sismiques transversales) pour expliquer la variété et l'alternance des émissions acides et basiques d'un même appareil ([9]), on peut admettre que les grandes émissions de type acide largement dominant, par exemple celles des volcans du Tibesti décrits par B. Gèze et coll. ([10]), sont en relation avec de tels granites, tant du fait de leur ampleur que de leur caractère hyperalcalin joint à l'abondance des dégagements gazeux. Ce magmatisme et ce volcanisme tardifs peuvent être les effets d'une tectonique cassante, la surrection d'un horst, ou des aires monoclinales surélevées encadrant un graben, pouvant avoir le même effet de décharge qu'un anticlinal avec les consé-

quences décrites par M. Brunn. Enfin, la vocation métallogénique souvent constatée de ces granites ultimes peut tenir à une concentration supplémentaire par effet de zone fondue.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) J. H. Brunn, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3470.

(2) W. Nieuwenkamp, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 6, 1956, p. 407-429.

(3) J. Goguel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, 1959, p. 571-573.

(4) Il s'agit déjà d'une cristallisation granitique.

(5) A. Holmes, *Trans. Edimb. geol. Soc.*, 17, 1957-1959, p. 183-216.

(6) J. Jung, *Verh. k. ned. geol. mijnb. Genootschap*, 16, 1956, p. 177-183.

(7) E. Raguin, *Verh. k. ned. geol. mijnb. Genootschap*, 16, 1956, p. 319-329.

(8) H. H. Read, *Proc. Geol. Ass.*, 55, 1944, p. 45-93.

(9) P. Pruvost, L. Glangeaud et P. Routhier, *L'écorce terrestre*, Paris, Société nouvelle de l'Encyclopédie française, 1960.

(10) B. Gèze *et alt.*, *Bull. volcan.*, (2), 22, 1959, p. 135-172.

VOLCANOLOGIE. — *Position de la faille-limite méridionale du bassin d'effondrement de la Haute-Dordogne, sous le massif volcanique du Mont-Dore.* Note (*) de M. **Robert Brousse**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que la limite méridionale du fossé d'effondrement cristallin, sur lequel est bâti le massif volcanique du Mont-Dore, est située à environ 3 km au Sud des crêtes du Sancy, sur les pentes s'abaissant vers le Cézallier.

On sait que le massif du Mont-Dore repose sur une fosse d'effondrement, volcanotectonique ([1]), affectant le socle granitique des régions comprises entre les environs de la Bourboule et ceux du Sancy.

La géologie de surface a permis depuis longtemps ([1]) à ([4]) de situer les failles bordières, Ouest, de cette fosse, avec une grande précision, à proximité de La Bourboule. La question qui se pose maintenant est de savoir où se trouve, exactement, la faille limitant l'effondrement du côté sud.

Récemment, L. Glangeaud et J. C. Lemonnier ([5]), ([6]), ont émis l'hypothèse, basée sur les données de l'examen de photographies aériennes, que cette faille correspondrait à la ligne de crête allant de La Tour Carrée au Puy de la Perdrix, en passant par le Puy de Sancy, et qu'elle pourrait être suivie, *sans interruption*, sur une distance de 3 km. Cette cassure serait longée par « un grand dyke presque continu de trachy-andésites » ([5]). Cette même faille, dite « faille du Sancy », pourrait être prolongée, par la pensée, jusqu'au Puy de Chambourguet ([5]) et au lac de Pavin ([6]), soit à 6 km plus loin.

Mes recherches me permettent d'affirmer que cette interprétation ne correspond pas aux observations qu'on peut faire sur le terrain. D'une part, en effet, il n'existe pas de dénivellations tectoniques entre les deux panneaux séparés par la prétendue faille. D'autre part, l'alignement n'est pas souligné par la présence « d'un mur continu de trachy-andésites » ([6]) mais il est jalonné par des pointements éruptifs qui sont les uns des dykes, les autres, des dômes proprement dits (Puy de Sancy), les autres encore, des dômes-coulées (Puy Ferrand). Il est à noter qu'il s'agit de *pointements discontinus* séparés entre eux par des cinérites. Les dykes ont de plus une orientation qui varie irrégulièrement (de Nord 50° Ouest à Nord 80° Ouest) par rapport à la direction générale de l'alignement. Ils n'ont qu'un faible développement et ils n'apparaissent que sur des distances de l'ordre de quelques hectomètres (100 à 350 m). Ils sont indépendants les uns des autres. Enfin, il reste à souligner que les divers pointements éruptifs, localisés à proximité de la crête du Sancy, correspondent à des *laves pétrographiquement différentes* (sancyite à doréite appartenant à diverses variétés).

Au total, l'alignement en question ne saurait correspondre à la faille bordière de la fosse d'effondrement de la Haute-Dordogne. Il s'agit en

effet, simplement, de cassures, sans rejet, traversant les cinérites et ayant servi à la montée de diverses sortes de laves.

Le problème de la position de la grande faille bordière de la fosse du Mont-Dore serait donc resté entier si les données d'une vaste campagne de prospection électrique n'avaient permis de déterminer l'altitude du socle sous la couverture volcanique. Cette prospection a montré que le socle cristallin qui est à 600 m d'altitude, en moyenne, dans la fosse de La Bourboule, s'élève brusquement au-dessus de 1000 m, dans une région située au Sud du Sancy, au voisinage des Puys de Champ-Bourguet, Courlande et Chagourdeix. A partir de cette zone où ce produit une dénivellation de l'ordre de 400 m, les plateaux cristallins conservent une altitude à peu près constante. Il est donc possible de situer la grande faille bordière du fossé d'effondrement de la Haute-Dordogne, à proximité des sommets énumérés ci-dessus ([6]) avec une précision qui n'est encore, en raison de la densité restreinte des sondages, que de l'ordre de 1 km.

Les résultats de ces sondages électriques n'ont, par contre, fait apparaître aucune dislocation sur l'emplacement présumé de la « faille du Sancy » dont il a été question au début de cette Note. Ceci confirme encore l'interprétation que nous en avons donnée.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
([1]) PH. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 110.
([2]) A. MICHEL-LÉVY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 18, 1890, p. 688.
([3]) P. MARTY et L. GLANGEAUD, *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 28, 1936, 50 pages.
([4]) R. BROUSSE, 2e *Thèse*, Paris, 1960.
([5]) L. GLANGEAUD et J. C. LEMONNIER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8, 1958, p. 797-804.
([6]) J. C. LEMONNIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

(Laboratoire de Pétrographie de la Sorbonne.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Essai de corrélation entre les deux fractions sédimentaires transportées en suspension par la Loire.* Note (*) de M. **Léopold Berthois**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Le rapport des deux fractions sédimentaires : fine (< 60 μ) et grossière (60 μ à 2 mm) transportées par la Loire, en période de grand débit, permet d'établir une corrélation en fonction du débit liquide pendant les crues successives. Pendant les décrues, aucune corrélation ne peut encore être établie.

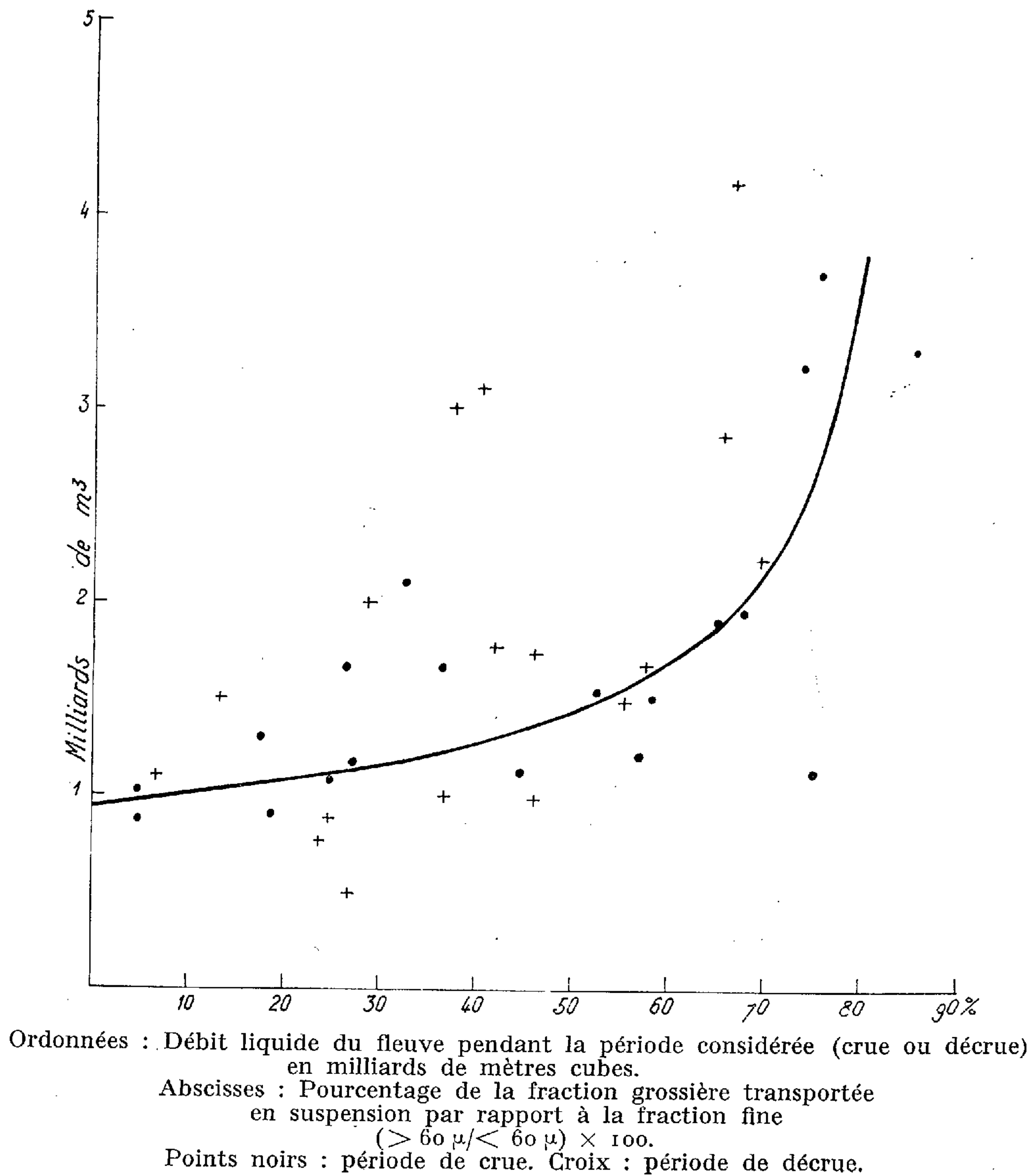
Depuis quatre années, de 1957 à 1960, des prélèvements fréquents sont faits dans les eaux de la Loire, à Mauves, situé à 15 km en amont de Nantes. Ce lieu a été choisi parce qu'il correspond très sensiblement à la limite de la marée dynamique dans le fleuve. Durant les périodes de grand débit, en crue ou en décrue, des prélèvements d'eau sont faits, en surface et à proximité du fond, environ toutes les 24 h.

Sur les échantillons récoltés, dont le volume n'est jamais inférieur à 2 l, on procède, en laboratoire, au dosage de la turbidité qui est exprimée en poids sec de sédiments transportés dans 1000 d'eau. Avant de procéder à ces dosages, les sédiments sont fractionnés par tamisage sur des toiles de bronze à maille de 60 μ. Ce tamisage est réalisé sur un entonnoir spécial monté sur une fiole de Kitazato reliée à une pompe à palettes (ce dispositif est inspiré de celui décrit par P. Urbain, 1937) [1]. Les deux fractions obtenues sont constituées, l'une par des éléments fins : feldspath, quartz, mica et minéraux argileux, principalement illitiques, dont le diamètre maximal est de 60 μ, l'autre, par des minéraux plus grossiers dont les diamètres s'échelonnent de 60 μ jusqu'à 2 mm : ce sont principalement des grains de feldspath et de quartz, le mica y est en général moins abondant que les deux premiers éléments.

La répartition verticale des deux fractions granulométriques dans les eaux du fleuve est assez différente. Le transport, en régime très turbulent en période de débit élevé, assure une répartition assez homogène des particules de diamètre inférieur à 60 μ. Les essais de mise au point de la méthode de dosage ont montré que la valeur moyenne de la teneur en suspension était très voisine de la moyenne des teneurs en surface et au fond.

Le transport des éléments grossiers obéit à une loi plus complexe, encore incomplètement élucidée. Il semble que la valeur applicable soit voisine de celle obtenue à mi-hauteur d'eau dans une représentation semi-logarithmique des teneurs (en abscisses) en fonction de la profondeur, représentée en ordonnées. Les valeurs déterminées pour les deux teneurs en suspension, multipliées par le débit liquide en 24 h, donnent chaque jour deux valeurs du débit solide, l'une pour la fraction fine, l'autre pour la fraction grossière. Colligeant tous les résultats obtenus pendant les

quatre dernières années, j'ai cherché à établir une corrélation entre les quantités de sédiments fins (< 60 μ) et grossiers (> 60 μ) transportés en suspension pendant les crues et décrues du fleuve.



Ordonnées : Débit liquide du fleuve pendant la période considérée (crue ou décrue) en milliards de mètres cubes.
Abscisses : Pourcentage de la fraction grossière transportée en suspension par rapport à la fraction fine (> 60 μ/< 60 μ) × 100.
Points noirs : période de crue. Croix : période de décrue.

En période de décrue, les résultats obtenus jusqu'ici sont encore trop dispersés pour permettre d'ébaucher une corrélation. Cette constatation n'est pas surprenante car les décrues de la Loire sont souvent irrégulières. Elles sont parfois assez rapides mais, le plus souvent, elles s'étendent sur une longue période. Les transports en suspension reflètent cette instabilité fluviale.

En période de crue, la dispersion des points est moins importante que précédemment car, malgré les irrégularités inévitables, l'augmentation du

débit se produit presque toujours en un temps relativement court. Il devient possible de tracer, avec quelque vraisemblance, une courbe de corrélation qui représente le pourcentage des éléments grossiers par rapport aux éléments fins, en fonction du débit du fleuve pendant la crue. La courbe obtenue est une fonction exponentielle du débit liquide. Son équation est de la forme $y = e^{abx}$. Cette courbe ne doit être considérée que comme une ébauche, bien que représentant le dépouillement d'environ 400 dosages. Elle pourra être précisée ou rectifiée au cours des prochaines années.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) P. URBAIN, *Act. scient. et indust.*, Hermann, n° 500, 1937, p. 73.

(*École Nationale d'Agriculture, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MYCOLOGIE. — *Structure des spores et organisation des périthèces de deux* Thielavia *du sol.* Note (*) de Mme **Jacqueline Nicot** et Mlle **Danièle Longis**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de nos recherches sur la mycoflore des sols de diverses régions, nous avons eu l'occasion d'isoler des Ascomycètes périsporiés du genre *Thielavia*, caractérisés en culture sur milieux gélosés par leurs petits périthèces noirs ponctuant le feutrage mycélien blanc, et pourvus d'asques vésiculeux plus ou moins claviformes, à paroi mince et fugace, contenant chacun huit ascospores brunes, elliptiques ou fusoïdes, unicellulaires, pourvues d'un seul pore germinatif.

Certaines de nos souches se rapportent à l'espèce classique *Thielavia terricola* (Gilman et Abbott) Emmons, dont G. Doguet (1) à la suite de C. W. Emmons (2), a récemment précisé les caractères morphogénétiques. D'autres s'en rapprochent par leurs aspects culturaux et leur biologie, mais elles en diffèrent par des caractères morphologiques et biométriques suffisamment nets pour justifier des coupures systématiques. Nous avons été ainsi conduites à reconnaître deux espèces nouvelles dont les diagnoses peuvent se formuler ainsi :

Thielavia coactilis J. Nicot (ainsi dénommé en raison de l'aspect feutré du mycélium aérien, plus abondant chez cette espèce). Périthèces sphériques brun noir, à paroi mince, sans ostiole, 100-200 μ diam. Asques octosporés claviformes, à paroi mince, à disposition plectascée, 25-30 × 13-20 μ. Ascospores elliptiques, unicellulaires, pourvues d'un pore germinatif subapical, 6-11 × 5-7 μ.

Isolé du sol : dans le désert du Kizil-Koum aux environs de Tamdi, Ouzbekistan (réc. J. Dresch, 1955); dans le sable d'une plage voisine de Beyrouth, Liban (réc. X. Ballot, 1958; souche type, n° 1644, Mycothèque Muséum).

Perithecia globosa, astomata, tenuiter tunicata, atrobrunnea, 100-200 μ diam. *Asci numerosi, octospori, claviformes, plectascea dispositione,* 25-30 × 13-20 μ, *evanescentes. Ascosporæ continuæ, ellipsoidea, brunneæ, germinato subapicali foramine munitæ,* 6-11 × 5-7 μ.

Habitat in areno litorali prope Beyrouth, Syria.

Thielavia Hyrcaniæ J. Nicot. Périthèces sphériques brun noir, à paroi mince hérissée d'hyphes fulcroïdes finement échinulées, sans ostiole, 80-150 μ diam. Asques octosporés, claviformes, plus ou moins pédicellés, à paroi mince, insérés sur le fond de la cavité périthéciale, 50-70 × 12-15 μ. Ascospores limoniformes brunes, unicellulaires, binucléées, pourvues d'un pore germinatif subapical, 12-15 × 5-6 μ. Isolé du sol en Iran (réc. Roger Heim 1960) : dans une terre à Terfès, près de Chiraz; dans le sable

d'une dune sur le bord méridional de la mer Caspienne (Hyrcanie), aux environs de Nochahr (souche type, n° 1645, Mycothèque Muséum).

Perithecia globosa, astomata, tenuiter tunicata, atrobrunnea, 80-150 μ diam., *paries peritheciorum fulcroidis echinulatis hyphis ornatus. Asci octospori, claviformes, plus minusve pedicellati, in fundo perithecialis cavi inserti,* 50-70 × 12-15 μ, *evanescentes. Ascosporæ continuæ, limoniformiæ, brunnea, binucleatæ, germinato subapicali foramina munitæ,* 12-15×5-6 μ. *Habitat in areno oræ Caspii Maris prope Nochahr, Persia.*

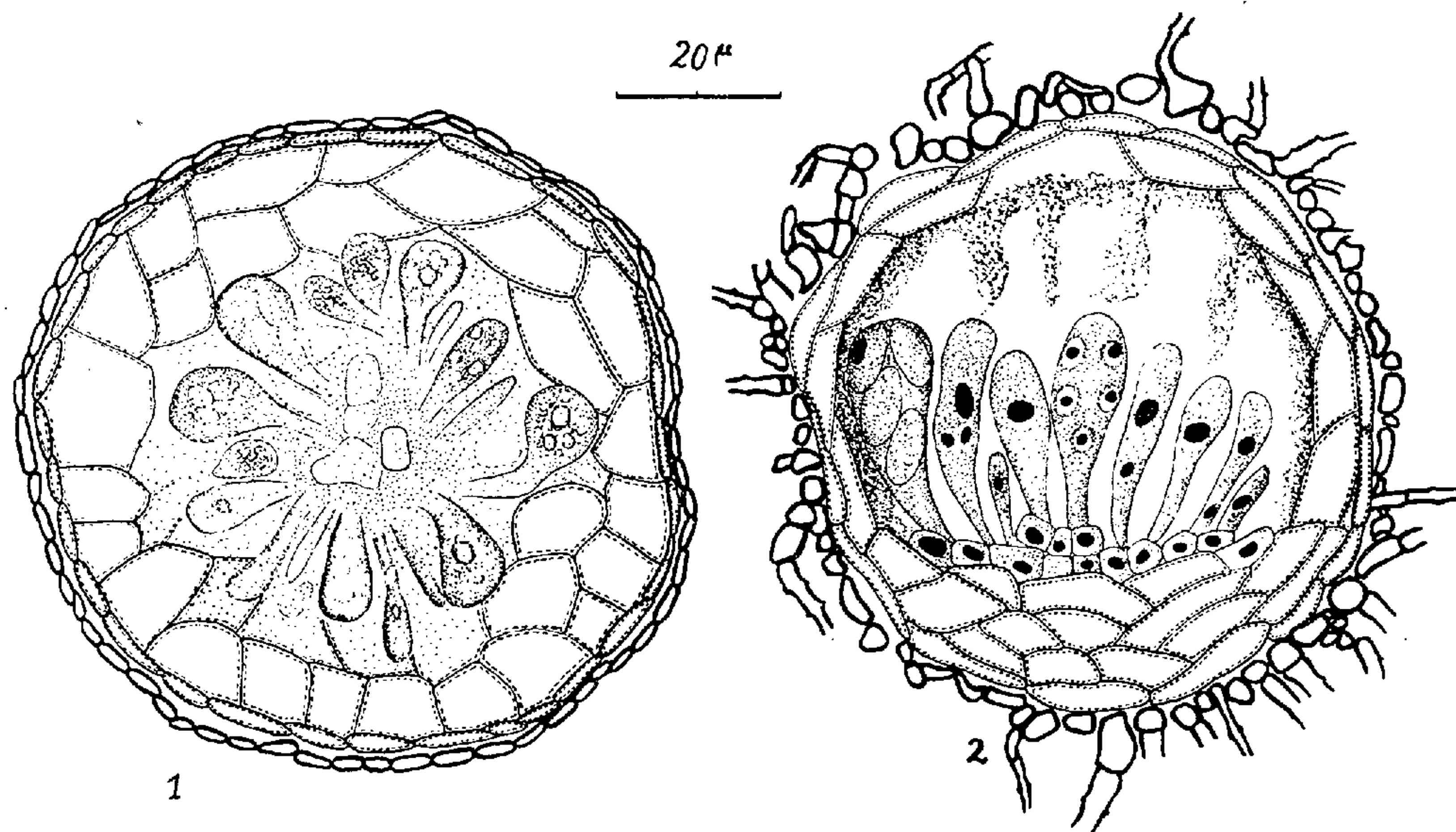
Nous nous attachons ici particulièrement à caractériser les spores et les périthèces de ces deux espèces.

Les spores : D. Longis et M. Chadefaud ([3]) ont précisé les caractères de l'ascospore de *T. hyrcaniæ*, remarquable à la fois par la structure de ses parois et par la polarisation du contenu sporal. Rappelons que la paroi de la spore comporte une épispore brune et une endospore incolore doublée d'une couche cytosplasmique pigmentée. Le pore germinatif est situé au voisinage de l'apex, en position légèrement latérale. Sur la face correspondante, que nous qualifions arbitrairement de dorsale, l'épispore brune est plus épaisse, et la couche pigmentée mieux développée que sur le côté ventral. Quand la spore se déssèche, la paroi ventrale plus souple s'invagine en formant un profond sillon ventral longitudinal, analogue au sillon sulcal (harmomegathus) des grains de pollen de certaines Monocotylédones. En relation avec la position de l'harmomegathus et du pore, le contenu de l'ascospore présente une polarité marquée : le côté ventral est bourré de globules lipidiques, alors que la partie dorsale où sont localisés les deux noyaux est occupée par des vacuoles. La structure des spores de *T. coactilis* est exactement comparable à celles des spores de *T. hyrcaniæ*, dont elles ne diffèrent que par la forme moins allongée. Cette dorsiventralité des spores est, dans le genre *Thielavia*, bien caractéristique des deux espèces étudiées : chez *T. terricola* le pore germinatif est apical, la pigmentation et l'épaisseur de la paroi sont à peu près homogènes et le sillon harmomégathique est beaucoup moins accusé; seule l'organisation cytologique est polarisée, les noyaux, qu'entourent les vacuoles, occupant toujours dans la spore mûre une position latérale.

Les périthèces : Le périthèce du *T. coactilis*, comme celui de tous les *Thielavia* jusqu'ici connus, est *plectascé* : le tissu ascogène se dispose en un nodule central autour duquel, noyés dans le tissu nourricier, rayonnent les asques (*fig.* 1). Par contre, chez *T. hyrcaniæ*, la structure du périthèce est régulièrement *hyméniée* : au cours de son développement, la résorption du tissu nourricier crée une *cavité périthéciale* au fond de laquelle l'appareil sporophytique se dispose en une lame presque plane; les asques dressés côte à côte forment ensuite sur le fond de la cavité un *hyménium régulier*, dépourvu de paraphyses (*fig.* 2). Une disposition analogue s'observerait chez une nouvelle espèce récemment décrite, *T. réticulata* ([4]).

Ces deux organismes, que tous leurs caractères nous inclinent par

ailleurs à apparenter étroitement, offrent donc l'exemple de types différents de périthèces, et marquent sans doute deux étapes dans l'évolution régressive qui conduit de l'ascothécie typique aux types périsporié et plectascé ([5]). Par contre la morphologie et la structure de leurs ascospores sont absolument semblables. Cet ensemble d'observations nous autorise



Coupes dans un périthèce de *Thielavia coactilis* (1) et de *T. hyrcaniæ* (2).
(Coupes à la paraffine, épaisseur 5 µ. Fixat. Navachine;
colorat. hématoxyline ferrique-éosine.)

à penser que, en dépit de la structure aberrante de ses périthèces, et par analogie avec le genre voisin *Melanospora* où coexistent des espèces dont la disposition de l'hyménium est fort variable de l'une à l'autre, le *T. hyrcaniæ* peut être maintenu dans le genre *Thielavia* au même titre que *T. coactilis*.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
([1]) *Revue de Mycologie*, 21, suppl. colonial n° 1, 1956, p. 1-21.
([2]) *Bull. Torrey Bot. Club*, 57, 1930, p. 123-126.
([3]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1495.
([4]) C. Booth et M. H. Ebben, *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, 44, n° 2, 1961, p. 214-216.
([5]) D. Longis, *Dipl. Et. Sup. Sciences*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle et Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

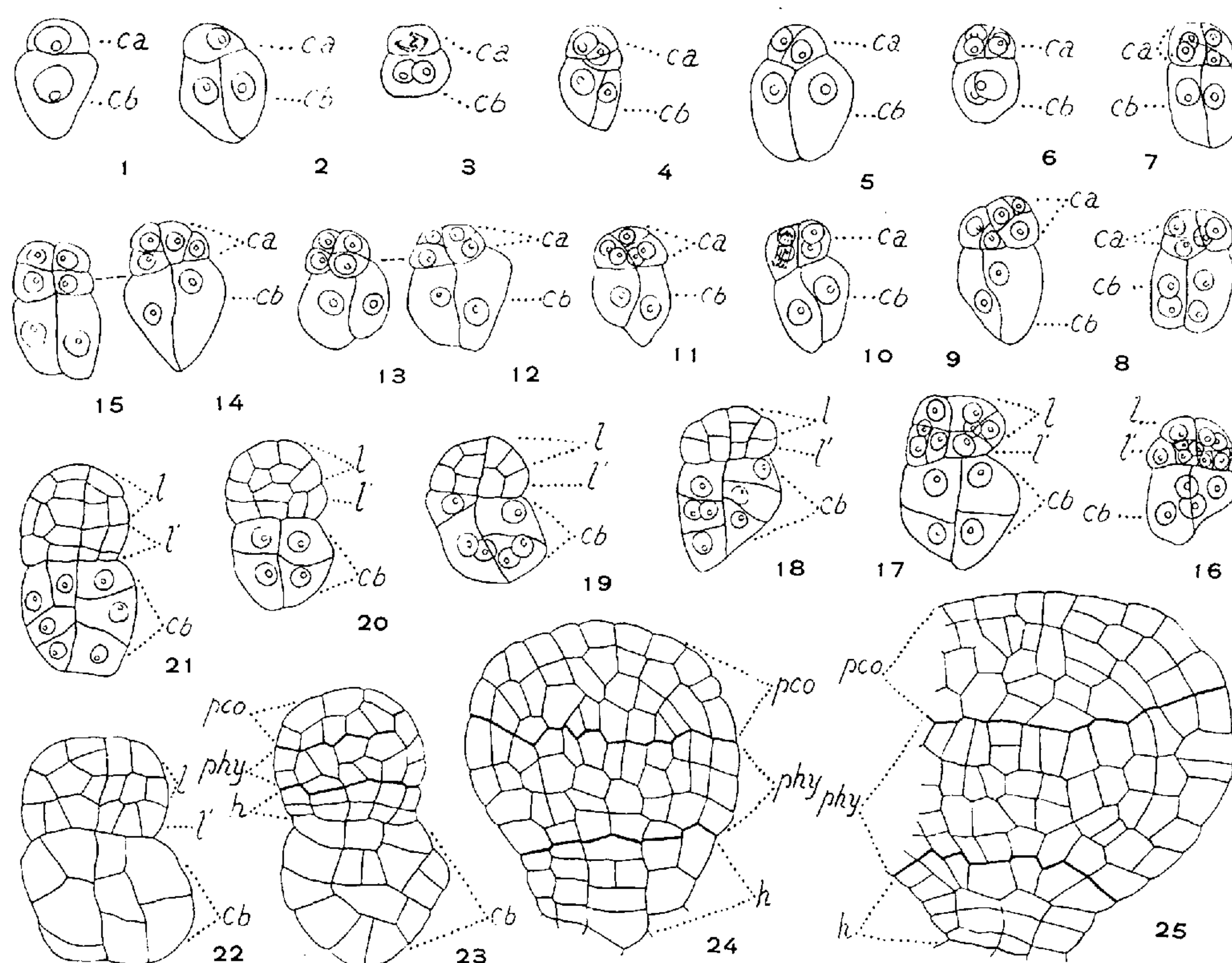
EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Légumineuses. Développement de l'embryon chez le* Scorpiurus vermiculata *L.* Note (*) de M[lle] **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

Le développement de l'embryon chez le *Scorpiurus vermiculata* L. confirme l'homogénéité de la tribu des Hédysarées. Malgré la division toujours oblique de la cellule apicale, les destinées embryonnaires le font entrer dans le premier groupe de la classification embryogénique qui, jusqu'à ce jour, n'est occupé que par cette seule tribu.

Parmi les Légumineuses, les Hédysarées forment un groupe homogène caractérisé par un fruit divisé en articles indéhiscents ou entièrement indéhiscent. L'embryogénie de cette tribu a déjà été bien explorée, notamment celle des Coronillinées, sous-tribu qui groupe les genres : *Scorpiurus*, *Hammatolobium*, *Ornithopus*, *Coronilla*, *Hippocrepis* ([1]). Les espèces suivantes ont déjà fait l'objet d'une étude : *Coronilla minima* L. ([2]), *Ornithopus perpusillus* L. ([3]), et *Hippocrepis comosa* L. ([4]). Seules nous manquent des données sur l'embryogénie de deux genres. C'est pourquoi nous nous sommes attachée à suivre pas à pas le développement de l'embryon chez un *Scorpiurus*, le *Scorpiurus vermiculata* L., remarquable par son fruit enroulé sur lui-même, avec huit saillies longitudinales à épines ou tubercules.

Au proembryon bicellulaire (*fig.* 1) fait suite un stade tricellulaire par division verticale de la cellule basale, *cb* (*fig.* 2); puis la cellule apicale, *ca*, prend une cloison, également longitudinale, mais toujours plus ou moins oblique (*fig.* 4 et 5). Cette segmentation a déjà été observée chez diverses Coronillinées à titre exceptionnel ([5]), la première cloison en *ca* étant habituellement verticale. A la génération suivante, les deux cellules supérieures de la tétrade engendrent quatre cellules quadrants, tandis que les deux cellules inférieures en *cb*, qui produiront le suspenseur *sensu stricto*, restent indivisées; elles présentent sur le développement cellulaire de la partie apicale, un retard qu'elles conserveront au cours des divisions suivantes. Les cellules quadrants ne se divisent jamais simultanément. Deux d'entre elles, issues de la plus grande cellule-fille de *ca*, prennent les premières parois transversales, isolant, vers le haut, deux éléments qu'on pourrait prendre pour les initiales d'une épiphyse. Mais le retard tend à se combler au niveau des deux autres quadrants et, finalement, bien que séparés par des parois transversales relativement obliques et ne se situant pas toutes à un même niveau, les octants correspondent, en général, à un type régulier, comme si la première paroi n'avait pas été oblique en *ca* (*fig.* 12 et 13, 14 et 15). Rappelons à ce sujet que le cloisonnement oblique de la cellule apicale ne suffit pas pour ranger une tétrade dans la catégorie B; il faut encore que des éléments isolés procèdent de quadrants

groupés en tétraèdre, l'un de ces quadrants étant une cellule épiphysaire ([5]). D'ailleurs, comme l'a rappelé dernièrement R. Souèges, « ce qui tire d'embarras, ce sont les suites immédiates de cette division (oblique) qui préside à la séparation de deux blastomères foncièrement *hétérodynames*. La première manifestation de cet hétérodynamisme, c'est-à-dire du partage inégal des potentialités constructives, est la disposition en tétraèdre des quatre éléments produits à la génération suivante; la deuxième mani-



Scorpiurus vermiculata L. — Fig. 1 à 25 : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs; *phy*, partie hypocotylée; *h*, massif hypophysaire; *pco*, partie cotylée *sensu lato*. Les figures 12 et 13 représentent les deux coupes voisines d'un même proembryon. Il en est de même pour les coupes 14 et 15. (G × 365.)

festation qui découle de la précédente est la différenciation, au sommet, d'une cellule épiphysaire, mère de l'épicotyle; la troisième manifestation est celle de la constitution de la partie cotylée *sensu stricto* à laquelle contribuent trois blastomères ayant valeur de quadrants dont deux sont frères et le troisième cousin des deux autres » ([6]).

La tétrade du *Scorpiurus*, malgré l'obliquité de la première paroi formée en *ca*, rentre bien, compte tenu des destinées des blastomères, dans la catégorie A_1 ([7]). Les octants supérieurs vont fournir la partie cotylée *sensu lato*. A partir des octants inférieurs, il se différencie deux nouvelles couches cellulaires dont l'une, *phy*, correspond à la partie hypocotylée, tandis que

l'autre, *h*, donne un massif hypophysaire à partir duquel s'identifient, à l'aide d'assises transversales, les initiales de l'écorce radiculaire et le primordium de la coiffe. Le suspenseur, entièrement formé par les descendantes de *cb*, groupe un nombre variable de cellules relativement volumineuses, disposées sans ordre apparent.

En définitive, la position oblique de la première paroi qui divise *ca*, n'entraîne, chez le *Scorpiurus vermiculata* L., aucune conséquence importante dans la suite des divisions embryonnaires. D'ailleurs, si l'obliquité de la paroi n'apparaît qu'accidentellement dans la sous-tribu des Coronillinées, elle est assurément plus fréquente dans d'autres sous-tribus, par exemple chez les Desmodiinées ([8]), et cela n'empêche nullement les Hédysarées de faire toutes parties d'une même famille embryogénique. Cependant, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que les Génistées ont, comme certaines Hédysarées, une tétrade à paroi longitudinale oblique en *ca*, mais cette position entraîne la formation d'une cellule épiphysaire au stade des quadrants avec toutes autres manifestations qui s'y rattachent. Les Génistées font partie dans la classification périodique du deuxième groupe embryogénique, c'est-à-dire qu'elles occupent, puisqu'elles dépendent du même mégarchétype VI, une place voisine de celle où figurent les Hédysarées ([5]) et ([7]). D'autre part, relativement à la construction du suspenseur, les Coronillinées se distingueraient de toutes les autres Hédysarées par la forme bulbeuse qu'acquiert cet organe embryonnaire.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
([1]) P. Taubert, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 3, 1894, p. 309.
([2]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 94, 1947, p. 272.
([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1199.
([4]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2100.
([5]) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 17, 1956, p. 325.
([6]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3360.
([7]) R. Souèges, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, édit., Paris, 1954, p. 63.
([8]) A. Rau, *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 418.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur les rapports entre taille et corrélations de bourgeons chez le tubercule de pomme de terre (variétés Bintje, Kerpondy, Sirtema).* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

Les conditions de culture ou de conservation et les facteurs expérimentaux (dormance faible, éthylène chlorhydrine, lumière) susceptibles d'affecter la dominance apicale sur le tubercule de pomme de terre ont des effets d'autant plus significatifs que le poids des sujets est plus grand.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que, à l'obscurité et à 24°, pour la variété de pomme de terre Bintje, la préséance du germe apical existe aussi bien sur petits (jusqu'à 50-65 g) que sur gros tubercules (plus de 100 g). Sur les premiers, l'affaiblissement naturel de l'inhibition exercée par l'apex terminal se traduit à peu près exclusivement par le départ de ramifications axillaires sur la pousse herbacée, qui inhibent à leur tour les germes latéraux du tubercule. Au contraire, sur les seconds, les germes latéraux ont la possibilité d'évoluer en même temps que les ramifications axillaires, voire de les supplanter. De plus, sur les gros tubercules, la levée d'inhibition intervient plus tôt (le germe terminal mesurant seulement 15-25 mm dans de nombreux cas) que sur les petits (où ce germe atteint alors fréquemment 40-45 mm). On enregistre même, sur de grosses unités, quelques exemples de croissance simultanée de la pousse apicale et d'une ou plusieurs pousses latérales. On peut donc dire que, pour la variété Bintje, une « vigueur » accrue du tubercule (exprimée ici par le poids) fait apparaître une très légère tendance à la dominance *d'un groupe* de bourgeons, celle-ci se substituant à la préséance *du seul* germe apical.

Nous allons maintenant montrer que, sous ce même aspect, la « vigueur » favorise l'action de certains facteurs susceptibles de troubler les corrélations habituelles entre germes :

Dormance insuffisante. — Pendant l'été 1959 (probablement en raison d'une forte chaleur), les tubercules de Bintje étaient faiblement dormants : cela s'est traduit, lors de la récolte, en septembre, par un pourcentage appréciable de « germinations » et de boulages dans le sol. Assez fréquemment, le germe apical était déjà altéré (surtout sur gros tubercules), où il l'a été ensuite, du fait du transport. Mais, même quand ce germe était présent, des troubles sensibles des corrélations ont été observés à l'obscurité et à 24°, comme l'indique le tableau I A relatif à des tubercules de poids variés prélevés sur les mêmes pieds. Dans l'ensemble, la dominance du germe apical était encore largement répandue, soit chez 78 unités sur 90. Cependant, si elle était à peu près générale jusqu'à 65 g (48 tubercules sur 50), elle était plus souvent mise en cause pour un poids supérieur (existant seulement pour 30 unités sur 40).

TABLEAU I.

Influence du poids des tubercules sur la dominance apicale pour une année à dormance faible (1959).
(Observations faites en chambre obscure, à 24°).

A. — *Variété Bintje.*

Poids des tubercules.	Nombre total de tubercules.	Tubercules à apical intact.	Tubercules à apical dominant.	Tubercules à apical non dominant.
65 g maximum..........	54	50	48	2
65 g minimum.........	49	40	30	10
TOTAL..............	103	90	78	12

B. — *Variété Sirtema.*

Poids des tubercules.	Nombre total de tubercules.	Tubercules à apical intact.	Tubercules à apical dominant.	Tubercules à apical non dominant.
50 g maximum..........	43	33	31	2
55 à 95 g..............	37	34	25	9
100 g minimum..........	28	25	13	12
TOTAL..............	108	92	69	23

Des constatations plus significatives encore ont été faites sur la variété Sirtema (tableau I B). Quand l'apical était intact, sa prépondérance était nette pour 69 tubercules sur 92. Mais, bien établie sur petites unités (31 sur 33 jusqu'à 50 g), elle s'affaiblissait sur unités moyennes (25 sur 34 de 55 à 95 g) et surtout sur grosses unités (13 sur 25 de 100 g minimum).

Dans la plupart des cas, sur gros tubercules, la dominance de groupe était réalisée grâce à l'évolution équilibrée de l'apical et d'un ou plusieurs germes latéraux.

Éthylène chlorhydrine. — L'éthylène chlorhydrine, qui lève la dormance, supprime également les corrélations entre germes pendant quelques semaines. Nous avons signalé [2] que des corrélations nouvelles s'établissent ensuite : seuls continuent de s'allonger les germes les plus développés. Sur les tubercules petits et moyens, tantôt l'apical redevient prépondérant, tantôt un ou deux autres germes croissent en équilibre avec lui. Mais, sur gros tubercules, les perturbations peuvent être beaucoup plus sensibles. C'est ainsi que, sur des exemplaires de Bintje de plus de 100 g, nous avons pu constater le développement simultané de 7-15 germes, alors que les témoins présentaient une dominance apicale incontestable.

D'autres observations faites sur la variété Kerpondy ont montré un parallélisme frappant entre la taille des tubercules et le nombre de germes qui, sous l'influence de l'éthylène chlorhydrine, évoluaient ensemble sur chacun d'eux. Ce nombre passait, par exemple, de 1 à 4 pour des tubercules pesant respectivement de 95 à 140 g et de 165 à 320 g (traitement de

4 jours, à raison de 0,5 ml pour 2 l), ou de 2 à 7 pour des unités pesant respectivement 100 et 200 g (traitement de 13 jours, à la dose précédente).

Lumière. — La lumière diffuse favorise l'apparition d'un certain nombre de germes latéraux. Cependant, la dominance apicale est moins nettement perturbée sur les petits tubercules que sur les gros. Le tableau II concerne deux séries de Bintje (65 g maximum et 100 g minimum) exposées à la lumière pendant cinq semaines, et replacées ensuite à l'obscurité (24°). Le rétablissement ou le maintien de la préséance apicale, relativement aisé dans la première série, est au contraire beaucoup plus difficile dans la seconde.

TABLEAU II.

Influence du poids des tubercules (variété Bintje) sur le rétablissement ou le maintien, à l'obscurité, de la dominance apicale, après exposition de cinq semaines à la lumière diffuse.

Poids des tubercules.	Nombre total de tubercules.	Nombre de tubercules à apical dominant (1er nombre de chaque colonne) et à apical non dominant (2e nombre) quand ce germe a atteint 5 mm.		10 mm.		15 mm.		20 mm.		25 mm.		30 mm.	
65 g maximum..	54	52	2	51	3	50	4	48	6	40	14	17	37
100 g minimum..	91	75	16	58	33	42	49	31	60	10	81	0	91

En résumé, on observe sur gros tubercules de pomme de terre une discrète tendance à la réalisation d'une dominance de groupe. Les conditions de culture ou de conservation et les facteurs expérimentaux qui affectent la dominance apicale ont des effets d'autant plus marqués que la « vigueur » des tubercules (exprimée par le poids) est plus grande.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus,* 252, 1961, p. 779.

(2) *Comptes rendus,* 247, 1958, p. 832 et 248, 1959, p. 582.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude biochimique du* Fraxinus oxyphylla *Bieb. Isolement du rutoside à partir des feuilles et de l'esculoside à partir des écorces.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles de *Fraxinus oxyphylla* Bieb a été séparé un hétéroside flavonique, fournissant par hydrolyse du rhamnose, du glucose et du quercétol, et qui a été identifié au rutoside; des écorces a été isolé un hétéroside coumarinique, identique à l'esculoside.

Le Frêne oxyphylle (*Fraxinus oxyphylla* Bieb. = *F. angustifolia* Vahl.) est une espèce considérée comme méditerranéenne, mais son aire de répartition coïncide en partie avec celle du Frêne commun (*F. excelsior* L.). Il se distingue [1] de cette espèce par son feuillage plus fin, ses folioles à dents aiguës et débordantes, par ses fleurs rouge brun et ses graines de taille supérieure à la moitié de la samare. Ayant eu l'occasion d'examiner au point de vue biochimique diverses espèces de Frênes et notamment les *Fraxinus excelsior* L., *Fraxinus nigra* Marsh. et *Fraxinus ornus* L. [2], il nous a paru intéressant d'étudier comparativement le Frêne oxyphylle, celui-ci étant encore assez mal connu au point de vue chimique. Plouvier [3], au cours de recherches sur la répartition du syringoside chez quelques Oléacées et notamment chez les *Fraxinus*, signale l'absence de cet hétéroside chez le Frêne oxyphylle.

Une étude préliminaire de divers organes a montré la prédominance de flavonoïdes chez les feuilles et de dérivés oxycoumariniques dans les écorces. Ces diverses substances ont été caractérisées par chromatographie (papier Arches 302; solvant : butanol acétique aqueux, 4-1-5) et par électrophorèse sur papier (électrolyte : borate de sodium à 5 ‰, 10 V/cm et 0,13 mA/cm pendant 3 h 30 mn); comme révélateurs ont été employés la lumière ultraviolette et la potasse alcoolique à 2 %. Nous avons alors tenté d'isoler ces divers hétérosides. L'extraction des flavonoïdes a été effectuée à partir des feuilles sèches. Celles-ci ont été épuisées dans un appareil de Soxhlet successivement par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle pur, ou à demi saturé d'eau, seul ce dernier solvant est riche en pigments flavoniques. Par concentration il fournit un précipité qui est dissous dans le minimum de méthanol bouillant. Par refroidissement se sépare un produit blanchâtre (qui a été identifié au mannitol). Les eaux mères sont évaporées à sec; le résidu est repris par de l'eau bouillante. Le filtrat au bout de quelques jours fournit un précipité, cristallisé en aiguilles, de couleur jaune pâle, de F 201° (bloc Maquenne). Ce produit se colore en jaune foncé en milieu alcalin, et en rouge cerise avec le magnésium en milieu chlorhydrique; initialement non réductrice vis-à-vis de la liqueur de Fehling, la solution le devient après ébullition avec un acide minéral dilué, il s'agit donc d'un flavonoside (le rendement est d'environ 0,25 %). Par hydrolyse acide (acide sulfurique N pendant 4 h

au bain-marie bouillant) on obtient 45 % de génine insoluble, cristallisée en aiguilles, colorée en jaune, de F 315°. Celle-ci, d'après le R_f (0,65 avec le butanol acétique), les spectres ultraviolet (λ_{max} : 255 et 375 mμ) et infrarouge (bandes d'absorption à 2,9, 6, 6,60, 7,75, 8,3, 9,15, 10, 10,8 et 12,7 μ) a été identifiée au quercétol ou tétrahydroxy-5.7.3'.4'-flavonol. Comme, dans la solution aqueuse d'hydrolyse, ont pu être mis en évidence par les osazones et par chromatographie sur papier le glucose et le rhamnose, l'hétéroside flavonique isolé est donc du rutoside.

D'autre part, les écorces (dues au Professeur Susplugas) ont été traitées à deux reprises par 10 vol d'alcool bouillant. Les colatures sont concentrées sous pression réduite de façon que 1 ml corresponde à 1 g de plante. Cette liqueur est additionnée de sous-acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité. Celui-ci essoré, puis mis en suspension dans de l'eau distillée est décomposé par un courant gazeux d'acide sulfhydrique. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de quelques jours se forme une masse cristalline, qui est recueillie par centrifugation et recristallisée deux fois dans l'eau bouillante. On obtient ainsi une substance cristallisée en petites aiguilles, de F 204-205°, peu soluble dans l'eau froide en fournissant une fluorescence bleue, surtout intense en milieu alcalin. Par action de l'émulsine, est obtenue une génine (dans la proportion de 45 %) insoluble dans l'eau, de F 270-272°; dans la solution le glucose a été caractérisé par chromatographie sur papier. L'hétéroside fluorescent est identique à l'esculoside ou 6-β-glucoside de la dioxy-6.7-coumarine : dans les eaux mères, après décomposition du précipité plombique, a pu être identifié en chromatographie sur papier un deuxième hétéroside coumarinique se comportant comme le fraxoside (tache de fluorescence verte, de R_f 0,40 avec le butanol acétique). A noter que les écorces de Frêne officinal traitées de la même façon ont fourni du fraxoside cristallisé, tandis que dans les eaux mères a pu être caractérisé de l'esculoside (tache de fluorescence bleue de R_f 0,50). Ainsi cette étude biochimique du Frêne oxyphylle montre une fois de plus la prédominance des flavonoïdes (rutoside) dérivant de la benzo-γ-pyrone dans les feuilles, tandis que s'accumulent des coumarines dérivant de la benzo-α-pyrone dans les écorces. Signalons le cas particulier des feuilles du *Fraxinus ornus* L. qui, en plus du rutoside, contiennent une oxycoumarine, le cichorioside [2].

Les écorces de Frêne oxyphylle, comme celles du *Fraxinus excelsior* L., contiennent un mélange d'esculoside et de fraxoside, mais, à l'inverse de Frêne officinal où domine le fraxoside, dans le cas du Frêne oxyphylle c'est l'esculoside qui est le plus abondant.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(1) P. Fukarek, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 107, 1960, p. 192.
(2) R. Paris et A. Stambouli, *Ann. Pharm. fr.*, 18, 1960, p. 873.
(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1835.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Étude anthropométrique de la différenciation sexuelle chez l'adulte français de 20 à 26 ans. Indices nouveaux.* Note (*) de M. **Pierre Vassal** et M[lle] **Suzanne de Félice**, présentée par M. Paul Portier.

Le dimorphisme sexuel est caractérisé, notamment, par une répartition différente des volumes chez l'Homme et chez la Femme, non seulement au niveau du tronc, fait bien connu, mais aussi au niveau des membres, fait connu également mais qui n'avait pas encore été bien mis en évidence par des nombres. Ceci justifie l'emploi d'indices nouveaux établis à partir des périmètres, proposés dans cette étude.

Dans une Note précédente (1), nous avons présenté les principales mesures classiques de comparaison entre 60 Français et 60 Françaises de 20 à 26 ans.

Nous présentons ici les indices nouveaux que nous avons étudiés dans l'intention de mettre en évidence, d'une façon frappante, la différenciation sexuelle.

Nouveaux indices. — 1. *Périmètres et poids.* — Ayant rapporté les périmètres au poids (périmètre × 100/poids), nous avons constaté qu'à poids égal tous les périmètres (corporels et céphalique) sont *supérieurs chez la femme sauf un* : le périmètre minimal du cou qui est presque identique dans les deux sexes. Les différences sont *beaucoup plus fortes pour le membre inférieur que pour le membre supérieur* et, pour chaque membre, elles sont *plus accusées au niveau des racines* (cuisse et bras) qu'à celui des extrémités (cheville et poignet). La différence sexuelle qui est très nettement la plus importante est celle du périmètre maximal de la cuisse rapporté au poids : elle vaut 20,72 % de la valeur masculine.

	H.	F.	H — F.	$\frac{(H-F)100}{H}$.
100 × périmètre céphalique/poids	89,68	100,50	—10,82	—12,06
» » minimal du cou/poids	56,14	55,80	0,34	0,60
» » du thorax/poids	146,20	148,89	— 2,69	— 1,83
» » de l'abdomen/poids	117,78	119,55	— 1,77	— 1,50
» » maximal du bras/poids	44,69	47,97	— 3,28	— 7,33
» » maximal de l'avant-bras/poids	40,29	40,99	— 0,70	— 1,73
» » minimal de l'avant-bras/poids	26,32	26,89	— 0,57	— 2,16
» » maximal de la cuisse/poids	80,43	97,10	—16,67	—20,72
» » maximal de la jambe/poids	54,26	61,55	— 7,29	—13,43
» » minimal de la jambe/poids	34,34	37,99	— 3,65	—10,62

2. *Périmètres et longueurs.* — *a.* En calculant pour le bras, l'avant-bras, la cuisse et la jambe, un « indice de grosseur » : périmètre maximal × 100/longueur, on obtient des différences (H — F) de — 7,05 % de H et — 6,28 % de H pour la cuisse et la jambe, et de + 3,00 % de H et + 2,08 % de H pour le bras et l'avant-bras.

Combinaisons remarquables (*).

	1.		2.	Pourcentages.		Différence 1 — 2.
1	Cou/tête	>	Cuisse/thorax	100	% des Hommes	de 0,8 à 14,9
	»	<	»	100	» Femmes	» —17,1 à —0,6
2	Cou/cuisse	>	Cuisse/thorax	100	» Hommes	» 1,0 à 25,1
	»	<	»	91,6	» Femmes	» —20,6 à 6,0
3	Cou/cuisse	>	Tète/thorax	100	» Hommes	» 1,6 à 16,7
	»	<	»	100	» Femmes	» —18,1 à —0,7
4	Cou/cuisse	>	Min. jambe/cou	93,1	» Hommes	» — 6,3 à 22,6
	»	<	»	96,6	» Femmes	» —26,2 à 2,8
5	Min. avant-bras/min. jambe	>	Cuisse/abdomen	96,6	» Hommes	» — 2,6 à 23,0
	»	≦	»	96,6	» Femmes	» —27,4 à 7,5
6	Max. avant-bras/max. jambe	>	Cuisse/abdomen	91,5	» Hommes	» — 4,8 à 14,9
	»	<	»	98,3	» Femmes	» —29,0 à 0,1
7	Max. avant-bras/cuisse	≧	Max. jambe/abdomen	91,5	» Hommes	» — 3,2 à 10,3
	»	<	»	98,3	» Femmes	» —18,4 à 0,1
8	Max. avant-bras/max. bras	>	Cuisse/poids	91,5	» Hommes	» —10,7 à 25,7
	»	<	»	98,2	» Femmes	» —26,6 à 2,5
9	Indice de grosseur avant-bras	>	Max. jambe/cou	77,1	» Hommes	» —16,1 à 24,2
	»	<	»	93,3	» Femmes	» —23,9 à 8,7
10	Indice de grosseur bras	>	Largeur bicrête/cou	96,5	» Hommes	» —13,2 à 40,9
	»	<	»	86,6	» Femmes	» —23,3 à 14,8
11	Max. avant-bras/max. bras	>	Largeur bicrête/cou	98,2	» Hommes	» — 0,3 à 31,8
	»	<	»	88,3	» Femmes	» —33,5 à 9,7
12	Largeur biacromiale/max. cuisse	≧	Cuisse/abdomen	89,8	» Hommes	» — 7,3 à 19,1
	»	<	»	98,3	» Femmes	» —36,9 à 0,6
13	Min. avant-bras/min. jambe	≧	Indice acromio-iliaque	83,0	» Hommes	» — 8,7 à 17,8
	»	<	»	98,3	» Femmes	» —33,9 à 6,3
14	Indice brachial	>	Indice acromio-iliaque	94,9	» Hommes	» — 2,0 à 19,4
	»	≦	»	95,0	» Femmes	» —27,8 à 9,3
15	Indice crural	≧	Indice acromio-iliaque	83,3	» Hommes	» —10,5 à 14,1
	»	<	»	91,6	» Femmes	» —32,6 à 5,1

(*) Tous ces rapports s'entendent multipliés par 100.

b. Une formule voisine de celle des architectes : (P — *p*)/L employée pour calculer la « pente » d'une colonne, appliquée aux membres : (périmètre maximal — périmètre minimal) 100/longueur (main et pied exceptés), fournit des valeurs féminines supérieures aux masculines de 16,40 % de H pour le membre inférieur et de 6,68 % de H pour le membre supérieur.

c. Les indices : 100 × largeur biacromiale/maximum de la cuisse et 100 × largeur bicrête/minimum du cou donnent des différences sexuelles respectives de + 12,63 % de H et — 21,73 % de H (*voir* le paragraphe suivant).

3. *Périmètres combinés entre eux* (*et autres rapports*). — Nous avons calculé, en combinant systématiquement deux à deux les valeurs moyennes des 10 périmètres corporels et céphalique que nous possédions, 45 indices nouveaux. En comparant sur un graphique unique la totalité des 71 indices nouveaux et classiques ainsi obtenus, nous avons vu, ébauchées, les 15 combinaisons remarquables ci-dessous indiquées, combinaisons que nous avons dégagées ensuite d'une façon complète, en calculant les valeurs individuelles des indices mis en jeu et leurs différences respectives pour chaque sujet.

D'autres combinaisons, moins remarquables mais intéressantes, au nombre d'une vingtaine, sont fournies par des groupes de deux indices ayant, dans un sexe, des valeurs moyennes très voisines, et dans l'autre, au contraire, des valeurs fort différentes : exemple : H : 70,05 et 68,30 pour les indices Cou/cuisse et cuisse/abdomen (marges de variation respectives : 60-76 et 62-76); F : 57,51 et 81,37 (marges de variation respectives : 52-64 et 69-92).

Les mesures de périmètres ont été jusqu'ici négligées par la plupart des anthropologistes. Elles permettent cependant une bonne appréciation du dimorphisme sexuel.

Il sera intéressant d'examiner l'influence de l'âge sur ces différents rapports, qui devront être étudiés sur d'autres séries masculines et féminines blanches, jaunes et noires.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4037.
(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1317 et 1862.
(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1343.
(4) S. de Félice, *Recherches sur l'anthropologie des Françaises*, 1 volume de 316 pages, Paris, Masson, 1958.
(5) S. de Félice, *Bull. de la Société d'Anthropologie de Paris*, Xe série, t. 8, 1957.
(6) P. Vassal et H. Pineau, *L'Anthropologie*, 1958.

(*Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.*)

PROTISTOLOGIE. — *Déterminisme de la gamogonie chez une Grégarine parasite de* Perinereis cultrifera *Grube* (*Annélide Polychète*). Note (*) de MM. **Maurice Durchon** et **Émile Vivier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'intestin de l'Annélide Polychète *Perinereis cultrifera* Grube héberge très fréquemment la Grégarine *Lecudina pellucida* (Kölliker) Mingazzini. Les stades végétatifs, communs dans l'épithélium et la lumière du tube digestif des individus atoques, disparaissent complètement chez les *Nereis* épitoques; corrélativement, dans le cœlome de ces dernières apparaissent tous les stades de gamogonie d'une Grégarine. Il importait donc de déterminer l'espèce de la Grégarine cœlomique et d'établir éventuellement une corrélation entre le cycle du parasite et celui de l'hôte.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées pour tenter de résoudre ces problèmes.

Nous savons ([1]) que l'épitoquie peut être déclenchée expérimentalement chez les Néréidiens par ablation du cerveau qui exerce une influence inhibitrice sur les processus de maturation génitale et d'hétéronéréidation de ces Polychètes; d'autre part, des greffes de cerveaux effectuées dans le cœlome d'individus décérébrés ou de *Nereis* parvenues au terme de leur croissance empêchent l'apparition de l'épitoquie.

Trois séries d'expériences ont été entreprises sur des individus de *Perinereis cultrifera*, n'ayant pas encore atteint la période d'épitoquie naturelle :

1° Coupure en deux tronçons. Dans ces conditions, la partie postérieure soustraite à l'influence cérébrale subit une métamorphose prématurée.

2° Coupure en deux tronçons et ablation du cerveau à la partie antérieure; les deux tronçons subissent une épitoquie précoce.

3° Coupure en deux tronçons, ablation du cerveau à la partie antérieure, greffes de quatre cerveaux, prélevés sur de jeunes individus, dans le cœlome des tronçons postérieurs. Dans cette dernière série expérimentale, seules les parties antérieures deviennent épitoques.

L'examen microscopique de ponctions cœlomiques effectuées dans les divers tronçons de ces trois séries expérimentales, nous a permis de constater, que dans *tous* les cas, il existait un synchronisme étroit entre l'évolution du parasite et celle de l'hôte. Pour une *Nereis* d'une série expérimentale donnée, les syzygies cœlomiques ne sont présentes que dans le tronçon subissant l'épitoquie. Inversement, les parties antérieures ayant conservé leur cerveau, les tronçons postérieurs ayant reçu des implants de ganglions cérébroïdes, ne contiennent dans leur cœlome ni stades végétatifs, ni syzygies.

Des dissections fines et une étude histologique effectuées sur les deux moitiés d'un même ver, fixées simultanément, nous a permis de confirmer

les résultats obtenus à partir de ponctions cœlomiques, et de constater la présence constante de Grégarines végétatives dans l'intestin des portions atoques et inversement leur absence dans le tractus digestif des tronçons ayant subi l'épitoquie (on en trouve toutefois encore dans quelques cas aux premiers stades de l'épitoquie).

L'observation a, d'autre part, montré que les divers stades de la gamogonie de la Grégarine sont en corrélation étroite avec l'évolution du processus de métamorphose de l'hôte.

En se référant aux divers stades de transformation hétéronéréidienne établis d'après les modifications morphologiques des *Nereis* [1], on enregistre l'évolution suivante de la Grégarine :

Stade 0 : Grégarines intestinales;
» 1 : Grégarines cœlomiques libres et syzygies;
» 2 : Syzygies et gamétocystes;
» 3 : Gamétocystes et sporocystes;
» 4 : Sporocystes et libération des spores dans le cœlome.

Ces expériences montrent donc qu'il existe une corrélation étroite entre le cycle du parasite et l'état physiologique de l'hôte : l'apparition de la phase sexuée de la Grégarine dans le cœlome coïncide toujours avec le déclenchement expérimental de l'épitoquie; inversement l'inhibition expérimentale de l'épitoquie est corrélative du maintien de la Grégarine intestinale à l'état végétatif. Dans les conditions naturelles, l'évolution du parasite est semblable; en effet, le cœlome des *P. cultrifera* recueillies au moment de leur reproduction renferme toujours des stades de gamogonies de Grégarines.

A notre connaissance aucune Grégarine cœlomique n'a encore été signalée chez *P. cultrifera*; d'autre part, au cours de notre étude, nous n'avons jamais rencontré de stades végétatifs de Grégarines dans le cœlome des individus atoques examinés, alors que la cavité générale des Nereis en cours de transformation hétéronéréidienne contient toujours des stades de gamogonie.

En conséquence, il est normal de supposer que les stades de gamogonie rencontrés dans le cœlome des *P. cultrifera* épitoques sont ceux de la Grégarine *Lecudina pellucida*, intestinale à l'état végétatif.

Une telle évolution, encore unique dans le groupe des Grégarines, pose deux problèmes essentiels, relatifs, l'un au passage du parasite dans le cœlome à partir de l'intestin, et l'autre, au déterminisme de la gamogonie. Au sujet de la migration dans la cavité générale, on peut penser que la Grégarine, dont les premiers stades de développement s'effectuent dans l'épithélium intestinal, passe dans le cœlome de l'hôte à la faveur de l'histolyse partielle du tube digestif qui se produit au moment de l'épitoquie. Au sujet du déterminisme de la gamogonie, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

1° Action inhibitrice des sucs intestinaux sur la gamogonie.

2° Influence du changement de milieu.

3° Action d'une substance de type hormonal sécrétée par l'hôte.

Des recherches en cours permettront vraisemblablement d'apporter quelques précisions à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, *Lecudina pellucida* montre un nouvel exemple de corrélation entre le cycle du parasite et celui de l'hôte. Plusieurs auteurs ont en effet décrit des cas semblables au sujet de quelques Grégarines, parasites, en particulier, de Polychètes chez lesquels la gamogonie du Sporozoaire s'effectue au moment de la maturation des gamètes du ver (2) à (6).

Cependant, à notre connaissance, *Lecudina pellucida* serait la seule espèce vivant dans l'intestin et capable de passer dans le cœlome de son hôte pour y effectuer sa reproduction sexuée. Ce comportement, observé chez *P. cultrifera*, constitue un argument en faveur de l'hypothèse formulée par Léger en 1892 (7) au sujet du passage éventuel de Grégarines intestinales dans l'hémocoele de certains Insectes.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) M. DURCHON, *Ann. Sc. nat. Zool. Biol. ani.*, 11e série, 14, 1952, p. 119-206.

(2) M. CAULLERY et F. MESNIL, *C. R. Soc. Biol.*, 10e série, 5, 1898, p. 65-68.

(3) L. BRASIL, *Arch. Zool. exp. gen.*, 4e série, 3, 1905, p. 17-38.

(4) J. T. CUNNINGHAM, *Arch. f. Protist.*, 10, 1907, p. 199-215.

(5) C. C. HENTCHEL, *Parasitology*, 18, 1926, p. 137-143.

(6) C. C. HENTCHEL, *Parasitology*, 22, 1930, p. 505-509.

(7) L. LÉGER, *Tabl. Zool.*, 3, 1892, p. 1-183.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Répercussions sur la gestation et le développement fœtal du rat d'un hypoglycemiant, le chlorhydrate de N, N-diméthylbiguanide.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

Le chlorhydrate de N, N-diméthylbiguanide ou LA 6023, additionné à la nourriture ou donné par sonde gastrique du 1er au 12e jour de la gestation provoque 19 % de résorptions fœtales, 0,5 % de malformations fœtales graves et 2 % d'anomalies légères.

Au cours d'observations antérieures nous avons observé des accidents de la gestation et du développement fœtal après administration de certains sulfamides hypoglycémiants ([1]), ([2]). La carbutamide BZ 55 s'est avérée particulièrement nocive : dans 30 à 40 % des cas elle interrompt la gestation et 28 à 35 % des fœtus vivants présentent des malformations apparentes qui intéressent surtout l'œil et le système nerveux central. La tolbutamide D 860, tout en ayant le même pouvoir abortif, détermine seulement 2 à 4 % de malformations.

Bien que ces accidents s'observent chez le Rat après administration de doses très supérieures à celles préconisées en clinique, il est probable que l'emploi de ces antidiabétiques soit dangereux pour la femme enceinte. En effet, Larsson et coll. ([3]) ont récemment rapporté le cas d'une femme traitée par la tolbutamide avant la conception et pendant la grossesse qui donna naissance à un enfant atteint de malformations multiples. Ces anomalies seraient, de l'avis des auteurs, consécutives à la thérapeutique sulfamidée.

Tableau I.

Action du chlorhydrate de N, N-diméthylbiguanide sur la gestation et le fœtus.

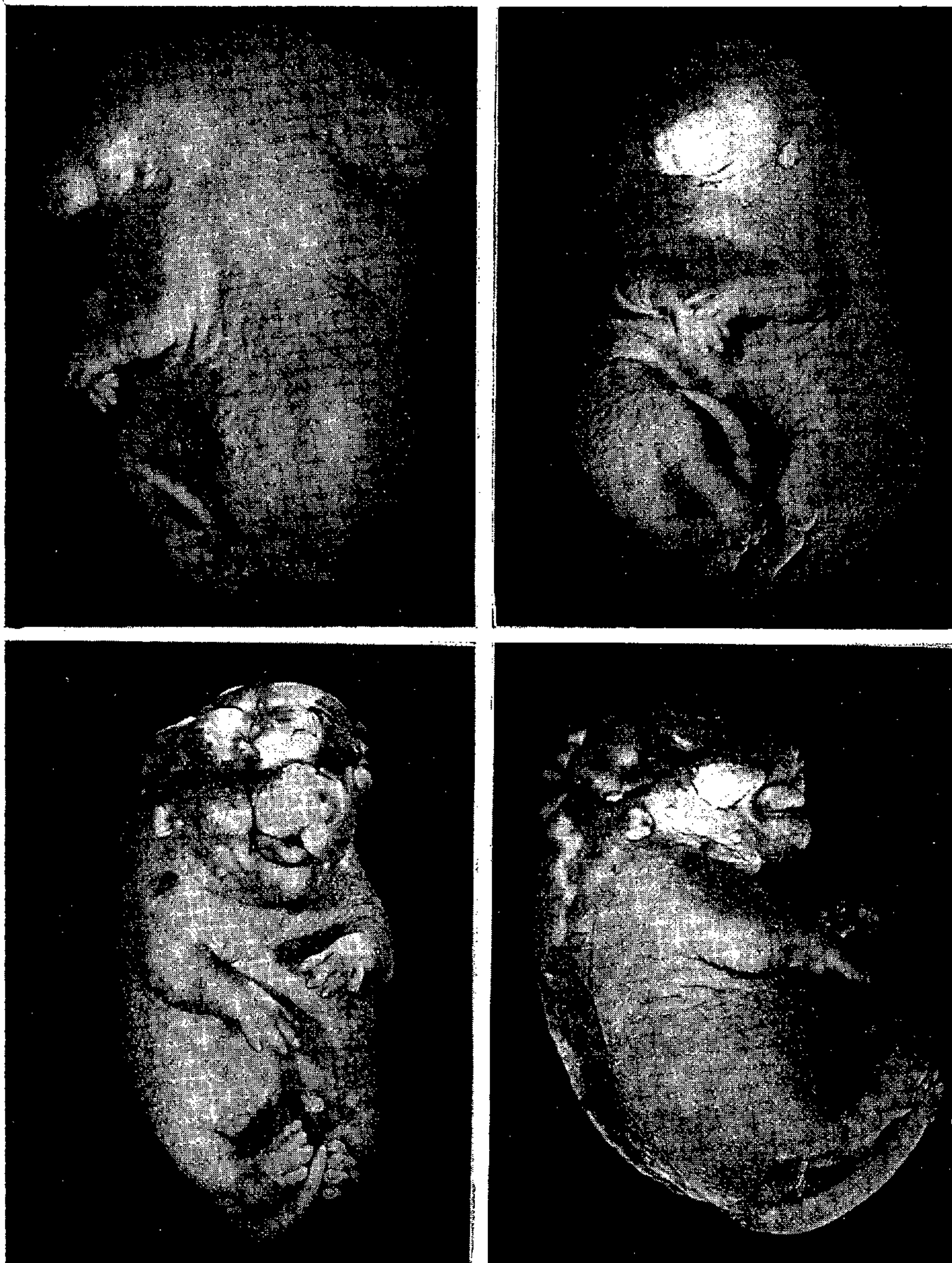
Doses quotidiennes.	Nombre de rattes.	Nombre d'avortements.	Nombre de fœtus vivants.	Nombre de fœtus morts.	Nombre de malformations légères.	Nombre de malformations graves.
Témoins..	15	1	134	0	0	0
500 mg/kg de LA 6023...	60	11	371	54	6	2
1 000 mg/kg de LA 6023...	30	6	187	19	4	0

Il nous a donc paru intéressant d'examiner l'action sur la ratte gestante d'une substance hypoglycémiante n'appartenant pas au groupe des sulfonylurées. Nous avons choisi un antidiabétique du groupe des biguanidines, le chlorhydrate de N, N-diméthylbiguanide ou LA 6023, dont les propriétés biologiques ont été bien mises en évidence par les travaux de Sterne ([4]), ([5]) et Cohen ([6]).

Les expériences ont été faites sur des rattes Wistar primipares de 200 g environ, maintenues à une température constante et soumises à une ali-

mentation équilibrée. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans le frottis était considérée comme le premier jour de la gestation. Les animaux ont été sacrifiés entre le 16e et le 20e jour après l'accouplement.

L'expérience a porté sur deux lots d'animaux : pour le premier la biguanide a été additionnée à la nourriture, pour l'autre le produit fut donné par sonde gastrique, un autre groupe servit de témoins.



En haut, monstre double;
en bas, craniorachischisis et anomalies des bourgeons faciaux.

Le premier lot de 60 rattes reçut une dose quotidienne de 500 mg/kg de LA 6023 du 1er au 12e jour de la gestation. Le produit était mélangé à la nourriture. Le traitement fut bien supporté mais comme le montre le tableau, la gestation est souvent interrompue et le développement fœtal est perturbé.

A la dose de 500 mg/kg le LA 6023 provoque une diminution de 19 % du nombre moyen des fœtus par portée et quelques malformations. Cette action tératogène se traduit par des accidents mineurs, œdèmes et hématomes et des anomalies plus importantes. Deux fœtus avaient des malformations étendues, l'un est un monstre double, l'autre présente un cranio-rachischisis avec anomalies complexes des ébauches de la face (*fig.*).

Le deuxième lot de 30 femelles a reçu 1000 mg de LA 6023 par animal et par jour du 1er au 12e jour et cela par sonde. Cette dose a été bien supportée mais il y a lieu de remarquer que la dose effective doit être plus faible car les animaux rejettent toujours une quantité de produit difficile à déterminer. D'autre part la prise s'effectue en une seule fois.

Dans ces conditions, comme le montre le tableau, nous avons observé des avortements et uniquement des malformations légères, œdèmes généralisés, associés ou non à des hématomes.

Aux doses administrées le LA 6023 tout en perturbant la gestation et le développement fœtal, s'avère moins nocif chez le Rat que le carbutamide et la tolbutamide. Il provoque moins d'avortements, et son pouvoir tératogène est aussi beaucoup plus faible. Le pourcentage des malformations graves ne dépasse pas 0,5 % et celui des atteintes légères est inférieure à 2 %.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.

(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Bull. Acad. Médecine*, 143, 1959, p. 238.

(3) Y. Larsson et G. Sterky, *The Lancet*, 2, 1960, p. 1424.

(4) J. Sterne, *Thérapie*, 13, 1958, p. 650.

(5) J. Sterne, *Gazette Médicale de France*, 68, 1961, p. 685.

(6) Y. Cohen et O. Costerousse, *Thérapie*, 16, 1961, p. 109.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Neurosécrétion chez la Tortue d'eau* Emys leprosa *Schw. après thyroïdectomie et injections de thyroxine.* Note (*) de MM. **Émile Aron**, **Charles Combescot**, **Jacques Demaret** et Mlle **Louise Guyon**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons mis en évidence chez la Tortue d'eau *Emys leprosa* Schw., la présence de grains colorables par la fuchsine-paraldéhyde, dans les corps et les prolongements des cellules des noyaux paraventriculaires et préoptiques. Des formations identiques se rencontrent dans les cellules de l'épiphyse, dans la lumière des acini qu'elles forment, ainsi que dans le revêtement épendymaire de la cavité toute proche du troisième ventricule ([1]).

Cette constatation, venant après l'observation du développement d'une protrusion des yeux déterminée par l'épiphysectomie et de l'effacement rapide et complet de cette exophtalmie à la suite d'injections d'extrait

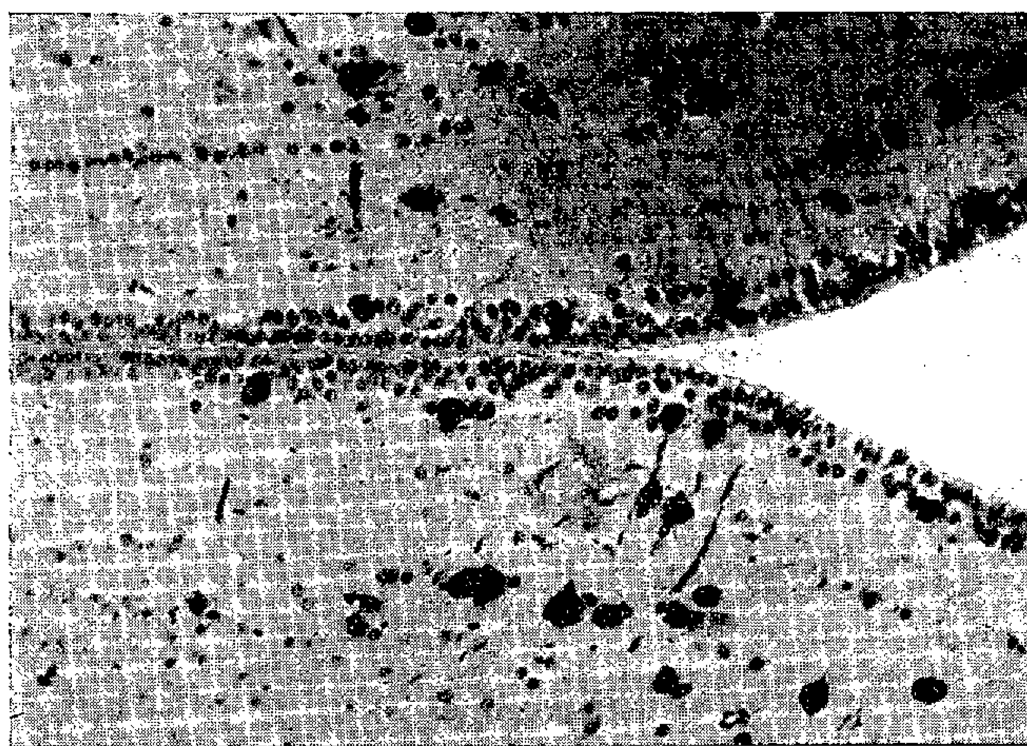


Fig. 1. — Noyaux paraventriculaires d'une tortue mâle pubère thyroïdectomisée en novembre 1960 et sacrifiée en mars 1961. Notez l'importance des grains de neurosécrétion (Gomori +) au niveau des corps cellulaires et de leurs prolongements. (G × 135.)

épiphysaire, nous a incités après d'autres auteurs, à envisager des corrélations hormonales entre l'épiphyse et la thyroïde ([2]). Poursuivant nos recherches sur ces relations, nous avons examiné les régions paraventriculaires et préoptiques de tortues thyroïdectomisées depuis plusieurs mois, ainsi que les cerveaux d'autres tortues pareillement thyroïdectomisées, mais ayant reçu des injections de thyroxine.

De jeunes mâles pubères ont été thyréoprivés en nomvembre 1960 et sacrifiés quatre mois plus tard. La thyroïdectomie, qui a été pratiquée, a déterminé une augmentation spectaculaire de la neurosécrétion dans les cellules du noyau paraventriculaire, que permet d'apprécier la photo-

graphie 1 : les cellules sont encombrées de neurosécrétion au point que les noyaux peuvent s'en trouver masqués; les prolongements cellulaires sont rendus plus visibles par les grains colorés par la fuchsine-paraldéhyde qui

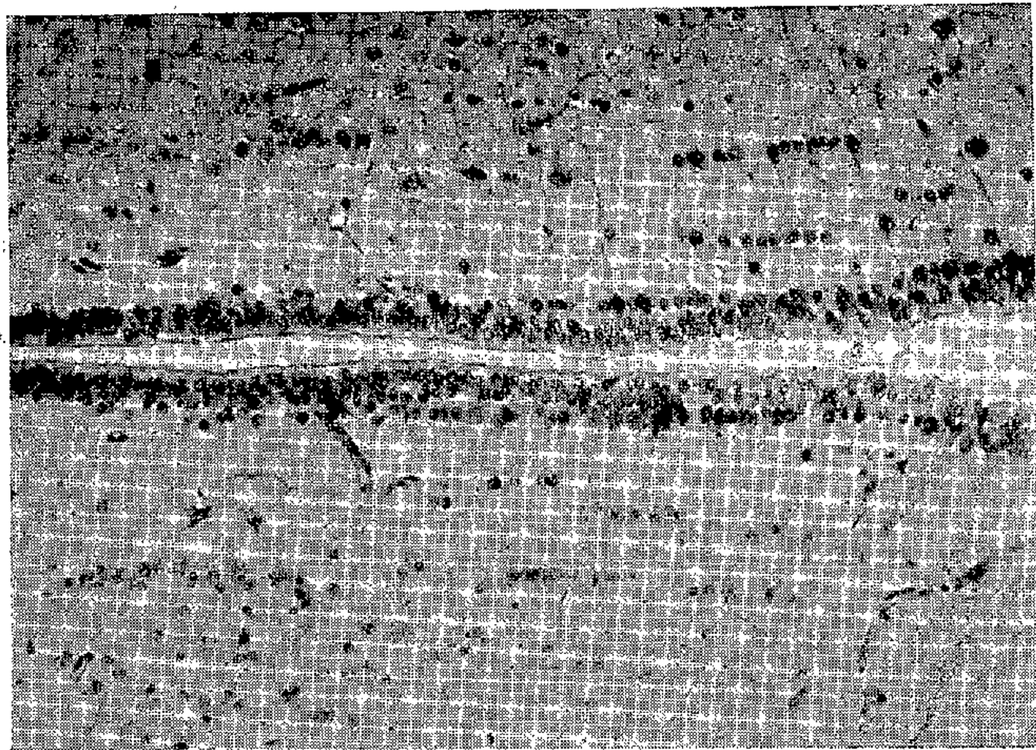


Fig. 2. — Noyaux paraventriculaires d'une tortue mâle normale pubère sacrifiée en mars 1961. La neurosécrétion est très discrète. (G × 135.)

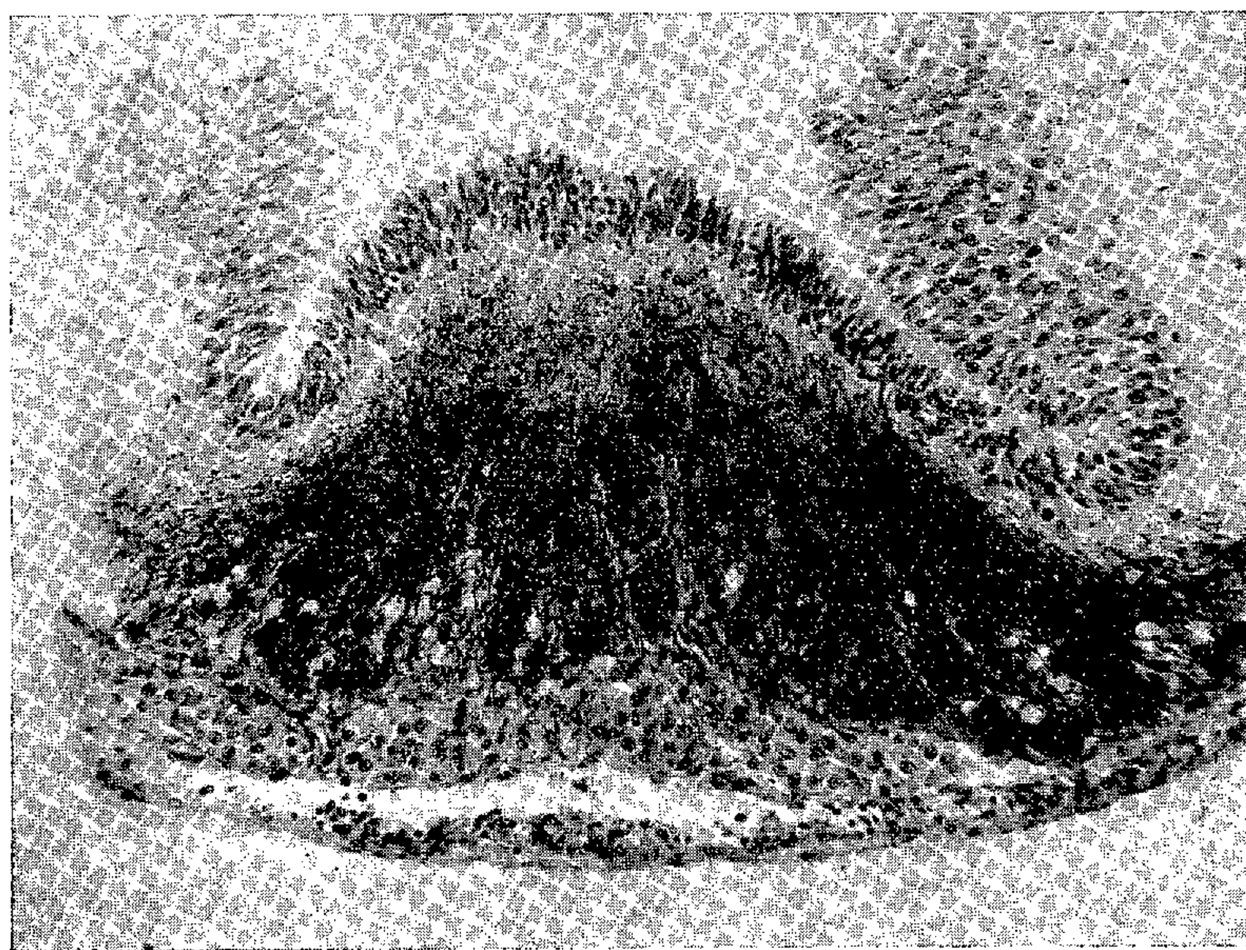


Fig. 3. — Infundibulum d'une tortue mâle pubère thyroïdectomisée en novembre 1960 et sacrifiée en mars 1961. Forte accumulation de neurosécrétion. (G × 150.)

parfois les ponctuent, parfois les épaississent; les grains sont non seulement plus nombreux, mais surtout beaucoup plus gros. Par ailleurs, les cellules du noyau préoptique sont également plus facilement visibles par suite d'une augmentation importante de la neurosécrétion, colorable par la fuchsine-paraldéhyde.

Enfin, l'infundibulum (*fig.* 3) est extraordinairement surchargé de grains colorables par cette fuchsine-paraldéhyde, surcharge que nous n'avons jamais observée, à un tel degré, chez des Tortues non opérées.

D'autres jeunes mâles également pubères ont été éthyroïdés en novembre 1960 et sacrifiés dans le courant du mois d'avril 1961, après avoir reçu quotidiennement 0,5 mg de thyroxine pendant 21 jours (18 mars au 8 avril).

Les injections de thyroxine ont diminué l'importance de la neurosécrétion : les cellules sont moins grosses, ponctuées de grains plus fins et moins nombreux, et les prolongements, exempts de sécrétion, ne sont plus mis en évidence.

La thyroïdectomie entraîne chez la Tortue la mise au repos du testicule. Les injections de thyroxine ont provoqué une augmentation du nombre des cellules interstitielles et du volume de chacune d'elles. Cependant, la spermatogenèse n'aboutit pas : aucun spermatozoïde n'est visible; la lumière des tubes séminifères de quelques Tortues est remplie de grains basophiles qui représentent les produits de désintégration des spermatozoïdes et qui paraissent moins nombreux chez les animaux ayant reçu de la thyroxine.

Conclusion. — La thyroïdectomie entraîne chez la Tortue d'eau *Emys leprosa* Schw. une neurosécrétion extrêmement abondante, particulièrement visible dans les régions paraventriculaires et préoptiques. Cependant l'injection de thyroxine à des tortues sans thyroïde ne supprime pas totalement cette neurosécrétion.

Il est pour l'instant difficile d'interpréter l'abondance des substances Gomori-positives que nous avons mises en évidence après thyroïdectomie. Est-elle la conséquence de la non utilisation de cette sécrétion par suite de la thyroïdectomie, ou bien est elle due à l'activité épiphysaire qui n'est plus freinée par une fonction propre à la thyroïde ?

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) C. Combescot, J. Demaret et L. Guyon, *Manifestations neurosécrétoires observées chez la Tortue d'eau femelle,* Emys leprosa *Schw., au début de la puberté,* Soc. Biol., Poitiers, séance de janvier 1961.

(2) E. Aron, C. Combescot et J. Demaret, *Comptes rendus,* 250, 1960, p. 3386; E. Aron, C. Combescot, J. Demaret et L. Guyon, *Comptes rendus,* 251, 1960, p. 1914; E. Aron, C. Combescot et J. Demaret, *C. R. Soc. Biol.,* 154, 1960, p. 1856.

PHYSIOLOGIE. — *Principes de transmission de la parole dans une zone fréquentielle limitée et application à l'appareillage du sourd.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lafon**, transmise par M. Henri Hermann.

Les facteurs acoustiques de l'intelligibilité de la parole peuvent se diviser en deux groupes suivant les constantes de l'oreille : les spectres fréquentiels et les variations d'intensités en fonction du temps. Une prothèse auditive répondant aux normes de l'intelligibilité comporte une amplification de la zone fréquentielle perçue, une transposition de la zône inaudible et une modulation de l'ensemble suivant la courbe d'enveloppe de la parole à sa réception.

La compréhension de la parole dépend de la conjonction de deux systèmes acoustiques : d'un côté la structure du message, de l'autre le mécanisme de captation de la cochlée; l'interprétation psycho-linguistique est tributaire de la barrière cochléaire. Le problème de la réhabilitation de la surdité est donc celui du franchissement de l'oreille interne par le message. Le but de l'appareillage ne doit pas être de compenser la déficience cochléaire tonale, mais d'arriver à faire franchir le plus d'informations possibles à travers ce qui reste d'audition.

Les facteurs acoustiques de l'intelligibilité en fonction de la mécanique cochléaire peuvent se diviser en deux groupes suivant les constantes de temps de l'oreille : la variation d'intensité intégrée en fréquences et celle qui garde une valeur temporelle.

La première est représentée par le spectre d'acoustique, avec par ordre d'importance informationnelle : pour les voyelles, le deuxième formant phonétique situé entre les fréquences 800 et 3 000, le premier formant situé entre les fréquences 200 et 800, le fondamental laryngé variant entre 80 et 500 suivant les voix, l'intonation et les phonèmes. Pour les consonnes, les zones formantiques caractéristiques s'étagent des fréquences très graves jusqu'à 5 000. La deuxième correspond à la courbe d'enveloppe de la parole dans laquelle sont contenus les éléments de rythme, de durée et la forme (pente) des phonèmes.

Nous avons pu montrer à diverses reprises l'importance de ces facteurs dans l'intelligibilité du sourd et la compensation acoustique provoquée dans certains cas par les sons résultants cochléaires ([1]).

A partir de ces études nous pouvons classer les surdités en trois groupes : 1° la baisse tonale de l'oreille moyenne qui ne pose pas de problème d'amplification; 2° la surdité cochléaire ou mixte, la plus fréquente, qui peut être appareillée de façon convenable avec les prothèses actuelles; 3° les fortes surdités cochléaires acquises ou congénitales, difficilement appareillables pouvant aller jusqu'au reste d'audition n'atteignant pas 1000 cycles : c'est à ces surdités que s'applique plus particulièrement cette note.

Trois principes peuvent être donnés pour permettre une meilleure adaptation des appareils amplificateurs pour sourd :

1° *Amplification* linéaire de la zone fréquentielle perçue par le sourd.

2° *Transposition* des facteurs fréquentiels non reçus normalement par la cochlée, de telle sorte qu'ils le deviennent.

3° *Modulation* de la zone fréquentielle ainsi formée par la courbe d'enveloppe de la parole émise, pour reconstituer la structure globale du message.

APPLICATION PRATIQUE. — *Premier type d'appareil : la prothèse à modulation.* — La prothèse amplifie les sons perçus par le sujet (jusqu'à un maximum de 2 500 cycles si nécessaire). Ils sont modulés par la courbe d'enveloppe. Pour permettre le support de la modulation, on injecte un son complexe d'une fréquence située à la limite aiguë du champ auditif du sourd lorsqu'il n'y a pas de son qui passe.

Deuxième type d'appareil : la prothèse à transposition. — Elle amplifie les sons perçus, transpose les sons qui ne peuvent être reçus par la cochlée (par insuffisance ou distorsion), et module l'ensemble par la courbe d'enveloppe. La transposition peut être réalisée suivant deux caractéristiques : soit un déplacement des fréquences suivant une méthode impulsionnelle, soit une création de sons résultants, audibles par le sujet, déclenchée par une série de filtres ou créée par des sons différentiels à partir d'un générateur de fréquence fixe ou encore obtenue à partir de systèmes électro-acoustiques asymétriques (telle qu'en provoque l'écrêtage).

Ces deux types d'appareils comportent compression et filtrage. Les sons obtenus sont transmis à un écouteur adapté à la zone fréquentielle choisie.

Cette méthode particulière d'amplification permet de transmettre à l'individu sourd tous les sons de la parole que son oreille est capable de recevoir, elle lui donne de plus une image grave des zones aiguës qu'il ne pourrait entendre quelle qu'en soit l'amplification. La courbe d'enveloppe de la parole, supportée par des sons audibles du sujet, est conservée, elle apporte les mêmes éléments d'intensité, de rythme et de durée qu'à une oreille normale.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 2, 1956, p. 413; *Rev. Laryngol.*, 3, 1957, p. 239; *Ann. Télécom.*, 15, n° 1, 1960, p. 27.

(*Institut d'Audio-Phonologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude comparative histoautoradiographique et histochimique de la préhypophyse, après administration de* $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$, *chez le Cobaye.* Note (*) de M. **Marc Deminatti** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Après injection de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$, on observe chez le Cobaye une intense incorporation de ^{35}S dans les cellules ayant les propriétés histochimiques des cellules dites thyréotropes.

Parmi les cellules préhypophysaires, certaines, dites thyréotropes, ont les propriétés histochimiques suivantes ([2]) : métachromasie; colorabilité, après oxydation au permanganate-sulfurique, par le bleu Alcian à pH 0,2 ou par l'aldéhyde fuchsine de Gomori (AFG +) ([3]); en outre, réaction positive à l'acide periodique-Schiff (PAS +). Ces propriétés semblent en rapport avec la nature mucopolysaccharidique de la substance AFG +. Or certains mucopolysaccharides renferment des groupements SO_4.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'analyser, chez le Cobaye, l'incorporation du ^{35}S, administré sous forme de $SO_4\,Na_2$, par la technique histoautoradiographique, dans les cellules préhypophysaires ayant les propriétés histochimiques énumérées ci-dessus.

Méthodes expérimentales. — Les doses de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$ injectées ont été de 1 ou 2 μC par gramme de poids corporel.

L'autopsie a été pratiquée à des délais variables : 4, 6 et 24 h après l'injection intrapéritonéale.

Les hypophyses, ont été fixées au formol à 10 % ou au formol-Baker. Les coupes ont été recouvertes par une émulsion pelliculable (AR 10, Kodak). Après des temps d'exposition de 15 jours à 2 mois, nous avons procédé au développement. Sur ces coupes nous avons pris des clichés photographiques de zones qui correspondent topographiquement à la région antéro-médiane (localisation des cellules thyréotropes). Les coupes photographiées sont débarrassées de l'émulsion, puis traitées par une des techniques suivantes : PAS; bleu Alcian à pH 0,2 ou AFG après oxydation au permanganate-sulfurique. On compare ainsi l'intensité de l'incorporation de ^{35}S d'une cellule à ses propriétés histochimiques.

Résultats expérimentaux. — L'examen, à un faible grossissement, du complexe hypophysaire met en évidence une radioactivité plus intense dans les lobes antérieur et intermédiaire que postérieur.

L'étude des coupes exposées durant de longs délais permet de constater une densité de grains photographiques plus grande dans la région antéro-médiane (à prédominance cyanophile) que dans les régions postéro-latérales (à prédominance fuchsinophile) de la préhypophyse.

Sur les coupes colorées (au vert de méthyle-pyronine) on observe, uniquement dans la région antéro-médiane, des cellules isolées ou des groupes

cellulaires qui présentent une forte concentration de ^{35}S, attestée par l'abondance de traces dans l'émulsion photographique. L'étude de l'origine de ces traces montre qu'elles proviennent aussi bien du noyau que du cytoplasme teinté en rose pâle ou légèrement violacé. L'analyse des propriétés histochimiques montre que ces cellules sont colorables, après oxydation au permanganate-sulfurique, par l'AFG, le bleu Alcian à pH 0,2 et présentent une réaction positive à l'acide periodique-Schiff.

Par contre, quelle que soit la zone préhypophysaire examinée, le nombre des grains est négligeable au-dessus de zones que la contre-coloration révèle dépourvues de substance AFG + et qui correspondent souvent à des cellules riches en matériel pyroninophile.

Enfin, une partie de la radioactivité observée provient des structures conjonctives intercellulaires (ce qui a déjà été signalé par Bescol-Liversac) ainsi qu'en témoigne l'étude de l'origine des traces ([4]).

Conclusion. — La constatation d'une intense incorporation de ^{35}S, après administration de $^{35}S\text{-}SO_4Na_2$, dans les cellules ayant les propriétés histochimiques des cellules dites thyréotropes, pose le problème des formes chimiques de ce ^{35}S ([5]) et de sa participation éventuelle à la constitution des hormones glycoprotéiques préhypophysaires, plus particulièrement de la thyréostimuline. Rappelons que, dans des expériences antérieures, nous n'avions pas observé, après injection de ^{35}S-méthionine ([6]), d'incorporation élective de ce traceur dans les cellules dites thyréotropes.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle G. Gerlinger.

([2]) M. Herlant, *An. Histoch.*, 3, 1958, p. 67.

([3]) A. Rebel et J. Marescaux, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1309.

([4]) J. Bescol-Liversac, *An. Histoch.*, 3, 1958, p. 309.

([5]) *La Biochimie du Soufre*, C. N. R. S., Paris, 1956, 244 pages.

([6]) M. Deminatti, *C. R. Soc. Biol.*, 1961 (sous presse).

(*Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg*
et *Département des Applications Biologiques*
du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Mise en évidence de cellules sécrétrices dans le cerveau de la Planaire* Polycelis nigra. *Variation de leur nombre au cours de la régénération postérieure.* Note (*) de M. **Théodore Lender** et Mme **Nicole Klein**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le cerveau de *Polycelis nigra* nous avons mis en évidence des cellules dont le cytoplasme contient un produit de sécrétion colorable par la fuchsine paraldéhyde de Gabe. Au cours de la régénération d'une région postérieure, le nombre de cellules sécrétrices augmente pendant les trois premiers jours puis diminue brusquement à partir du 4e jour.

La neurosécrétion a été détectée chez de nombreux Vers, M. Gabe (1954). H. Hubl (1956) a montré qu'il existait un rapport entre la neurosécrétion des Annélides et la régénération d'une région postérieure. Chez les Planaires on n'a pas encore signalé la présence de cellules neurosécrétrices. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des cellules sécrétrices du cerveau de la Planaire *Polycelis nigra.*

Les animaux sont fixés au Helly et inclus à la paraffine. Les coupes de 5 μ d'épaisseur sont colorées à la fuchsine paraldéhyde de Gabe, à l'hemalun de Masson et au picro-indigo-carmin.

1. *Les Planaires normales.* — Certaines cellules du cerveau ont un cytoplasme qui se colore en rouge violet par la fuchsine paraldéhyde de Gabe. Leur contour est anguleux et l'on peut mettre en évidence un prolongement analogue à une fibre nerveuse. Le noyau est petit et le nucléole peu visible. Le produit de sécrétion paraît homogène.

Ces cellules sécrétrices sont situées à la périphérie du cerveau, à la face ventrale, parmi les cellules nerveuses. Quelques-unes sont mises en évidence dans le cerveau entre les fibres nerveuses. On n'en distingue pas le long des troncs nerveux. Un dénombrement des cellules sécrétrices sur neuf cerveaux montre que leur nombre augmente d'avant en arrière (*fig.* 1, courbe témoin). La densité la plus forte s'observe dans la région postérieure du cerveau juste en arrière du connectif qui relie les deux ganglions cérébroïdes. La technique à l'hématoxyline de Gomori ne met pas électivement en évidence ces cellules; de nombreuses structures prennent ce colorant et les résultats sont difficiles à interpréter.

2. *Les Planaires en régénération.* — Nous avons étudié les variations de la sécrétion au cours de la régénération d'une région postérieure de *Polycelis nigra.* Les Planaires sont sectionnées en arrière des ovaires dans la région prépharyngienne. Les cellules sécrétrices du cerveau changent de forme et augmentent en nombre.

Les cellules s'arrondissent. Le gros noyau possède un nucléole très visible. Pendant les trois premiers jours de régénération, la coloration du produit

de sécrétion devient plus intense. Ces cellules manifestent donc une activité sécrétoire accrue.

Le nombre de cellules sécrétrices du cerveau augmente aussi. Pour mettre en évidence cette variation nous avons calculé pour neuf Planaires le nombre moyen de cellules sécrétrices pour une longueur de cerveau de 100 μ (*fig.* 2). Vers le 3ᵉ jour de régénération, le nombre de cellules sécrétrices à presque triplé. Dans le parenchyme, on distingue des traînées qui se colorent de la même manière que le produit décelé dans les cellules sécrétrices du cerveau. Dès le 4ᵉ jour de la régénération, le nombre de cellules sécrétrices diminue brusquement.

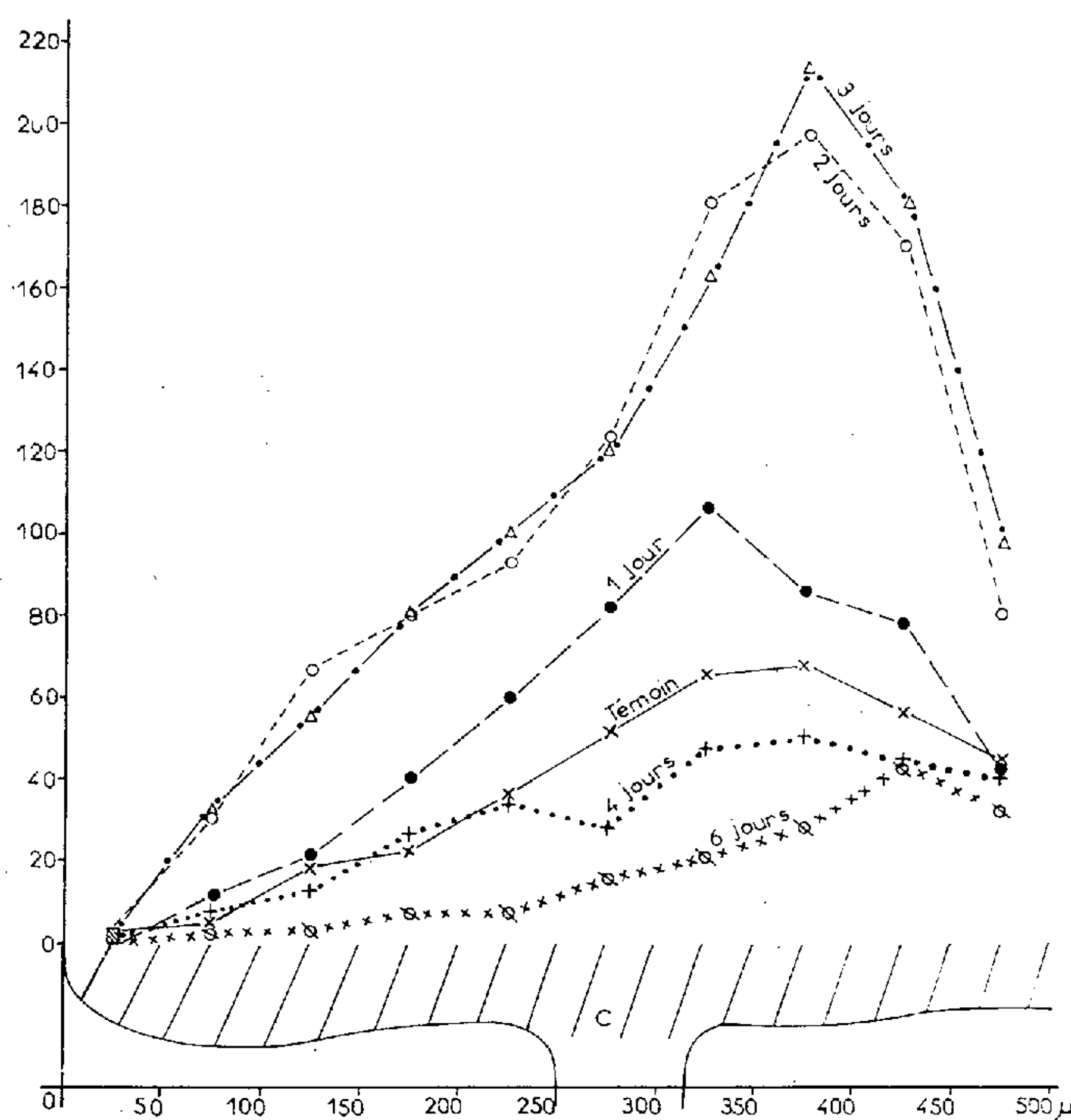


Fig. 1.

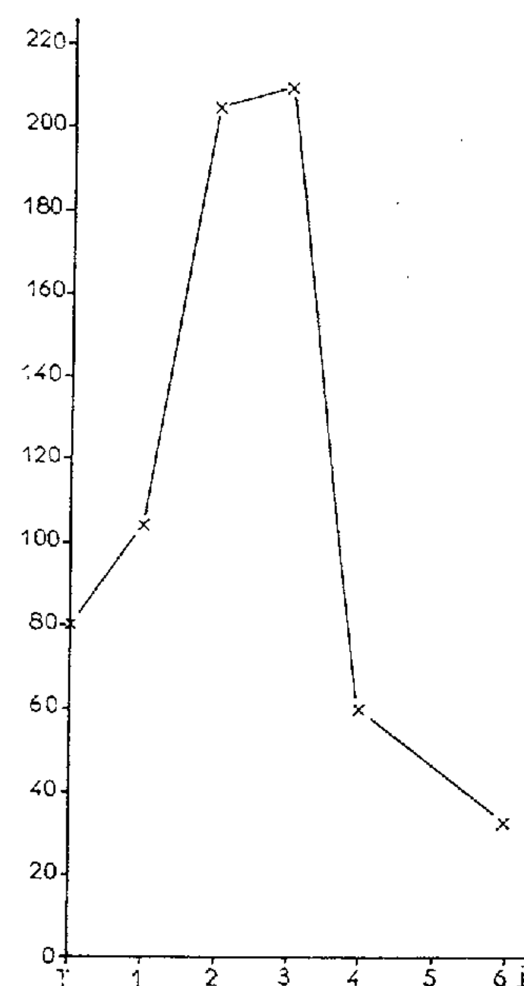


Fig. 2.

Fig. 1. — Répartition des cellules sécrétrices du cerveau chez les témoins et au cours de la régénération d'une région postérieure. En abscisse : longueur du cerveau; en ordonnée : nombre moyen de cellules sécrétrices pour 50 μ de longueur de cerveau. C, cerveau avec la commissure qui réunit les deux ganglions cérébroïdes.

Fig. 2. — Variation du nombre de cellules sécrétrices du cerveau pendant les six premiers jours de la régénération d'une région postérieure. En ordonnée : le nombre moyen de cellules sécrétrices pour une longueur moyenne de 100 μ de cerveau.

Les courbes de la figure 1 montrent la répartition des cellules sécrétrices dans le cerveau au cours de la régénération. Chaque courbe représente le nombre moyen de cellules pour neuf cerveaux de 500 μ de longueur moyenne. L'augmentation du nombre de cellules sécrétrices est très important dans la région postérieure du cerveau c'est-à-dire dans la région la plus proche de la blessure. Le 2ᵉ et le 3ᵉ jour de la régénération presque toutes les cellules qui entourent les fibres nerveuses du cerveau, en arrière du connectif, contiennent le produit de sécrétion.

Dans le cerveau de la Planaire *Polycelis nigra*, on distingue donc des cellules dont le cytoplasme est riche en produit de sécrétion, colorable par la fuchsine paraldéhyde de Gabe. Ces cellules ne se différencient pas morphologiquement des cellules nerveuses. Au cours des premières phases de la régénération d'une région postérieure, de nombreuses cellules du cerveau deviennent sécrétrices. Le produit de sécrétion s'y accumule et semble se déverser directement dans le parenchyme. Il existe donc un lien entre la sécrétion du cerveau et la régénération d'une région postérieure. Le stimulus qui déclenche les processus de la régénération provoque aussi une augmentation de la sécrétion du cerveau, ce qui laisse supposer que cette sécrétion joue un rôle au cours des premières phases de la régénération des Planaires.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(1) M. Gabe, *Ann. Biol.*, 30, 1954, p. 5-62.
(2) H. Hubl, *Arch. f. Entw. Mech.*, 149, 1956, p. 73-97.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Le test de Darchen sur la construction de la cire. Essais de quantification.* Note (*) de Mme **Madeleine Frichot-Riera**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Darchen ([1]) a remarqué qu'un groupe restreint de jeunes Abeilles placées en cagettes et à l'étuve ne construisent pratiquement pas si une reine n'est pas présente, qu'elle soit vivante ou morte. D'autre part, la présence de la reine incite également de vieilles ouvrières pondeuses à la construction des cellules d'ouvrières, même si elle est morte depuis longtemps : à ce propos, la tête de la reine est alors plus efficace que le thorax ou l'abdomen ([2]).

Ces expériences rappellent fortement celles de Pain ([3]) qui ont démontré chez la reine la présence d'une « phérormone » complexe en présence de laquelle les ovaires des ouvrières s'atrophient; d'autre part, cette substance les attire très nettement. J'ai essayé de mettre en parallèle l'attractivité des reines et leur pouvoir d'exciter la construction des cellules d'ouvrières. Cela me paraissait d'autant plus important que Pain d'une part, ([3]) travaillant sur l'attractivité et l'inhibition ovarienne des ouvrières et Darchen ([2]) d'autre part, sur la construction des cellules d'ouvrières, avaient montré qu'il existe entre les reines de grandes différences.

J'ai employé la technique de Darchen (cagettes de 16 × 12 × 3,5 cm, contenant 200 jeunes ouvrières, avec nourriture abondante). On pesait, au bout de quatre jours passés à une température de 33°C, la cire construite par les Abeilles (*qui n'avaient reçu aucune ébauche de cire gaufrée*); on négligeait les grumeaux de cire parfois déposés çà et là mais non ordonnés en cellules. Quant à la mesure de l'attractivité, elle était la même que dans les expériences de Pain ([3]) (évaluation par unité de temps, du nombre de jeunes ouvrières venues se fixer sur une cagette avec reine, déposée sur le plancher de leur cage). Je n'ai pas procédé toutefois à des mesures très précises de l'attractivité, les reines utilisées présentant de très grosses différences; je me

État des reines.	Attractivité.	Poids de cire bâtie.
Fécondée	+	0,759
	+++	0
	+++	0
	+++	0
	±	0,527
	±	1,815
	±	0,772
	±	0,766
Vierge	±	0,121
Morte fécondée	+++	0,435
	+	0,790
	+	0,789
	±	0

suis contentée de les classer en quatre catégories : très attractives (les ouvrières foncent littéralement vers la cagette et l'entourent d'un paquet d'Abeilles très serré); attractives (elles y viennent, mais en plus petit nombre et au bout d'un temps plus long); peu attractives (seules quelques-unes y viennent, après un laps de temps assez long) et non attractives.

Il est impossible de constater ici une corrélation nette entre l'attractivité des reines et leur capacité d'exciter la construction. On voit d'autre part que les reines mortes l'excitent pratiquement autant que les vivantes; donc l'hypothèse d'une substance agissant sur la construction s'en trouve renforcée.

J'ai utilisé alors une préparation brute de phérormone obtenue en faisant bouillir dans l'alcool une centaine de reines; la solution réduite à un petit volume est déposée sur une feuille de papier et attire très fortement les ouvrières, qui déchiquettent le papier à force de le lécher; on le renouvelle chaque jour, et l'expérience a été poursuivie pendant 13 jours (les Abeilles n'ayant que deux jours d'âge au départ). Je n'ai pu constater aucune différence de construction par rapport aux témoins.

Il nous semble qu'on peut avancer les hypothèses de travail suivantes :

1° On sait que le complexe de la phérormone se compose d'un corps I (acide céto-9 décène-2-transoïque) et d'un complexe II [Pain (3)]. Le corps I inhibe la construction des cellules royales, mélangé à la nourriture mais il n'inhibe pas le développement ovarien; celui-ci n'est arrêté que par le mélange des corps I et II, si bien qu'on peut dire qu'*attractivité et action sur le développement ovarien sont liés alors qu'attractivité et inhibition des cellules royales ne le sont pas. Dans le cas de la construction des cellules d'ouvrières comme dans le cas des cellules royales, les substances excitatrices et attractives ne sont pas les mêmes*, ou ne le sont qu'en partie, c'est-à-dire qu'il peut manquer un constituant à la phérormone extraite par l'alcool bouillant pour exercer son action favorable sur la construction.

2° il y a quelque apparence que les substances excitatrices de la construction soient *instables; ou en tout cas produites avec parcimonie* et seulement quand l'état physiologique de la reine est parfait. Si en effet, on transplante une reine qui a excité la construction une première fois dans un second groupe de jeunes abeilles, elle ne déclenchera que peu ou pas du tout cette fois-là leur activité constructrice. Or, on sait depuis longtemps que le maintien en cagette au milieu d'une population d'Abeilles très réduite, est défavorable à la nutrition et la fécondité de la reine.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) R. DARCHEN, *Les techniques de construction chez* Apis mellifica (*Thèse sci.*, Paris, 1959).

(2) R. DARCHEN, *Ann. Abeille*, 4, 1960, p. 329-333.

(3) J. PAIN, *Sur la phérormone des reines d'Abeilles et ses effets physiologiques* (*Thèse sci.*, Paris, 1961, 103 pages).

(*Station de Recherches apicoles I. N. R. A., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Conversion* in vitro *de l'astaxanthine en vitamine A par la muqueuse intestinale de* Gambusia holbrooki *Grd.* Note (*) de M. **René Grangaud**, M[lle] **Renée Massonet**, M[mes] **Thérèse Conquy** et **Jacqueline Ridolfo**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de la biogenèse de la vitamine A des Poissons a été abordée par une expérimentation *in vitro* qui confirme et précise les résultats antérieurement obtenus *in vivo* sur *Gambusia holbrooki* Grd : l'intestin des gambouses convertit en vitamine A le diacétate d'astaxanthine de même que le β-carotène. L'héléniène (dipalmitate de xanthophylle) n'est pas transformé.

Il a été antérieurement établi que l'astaxanthine (3.3'-dihydroxy 4.4'-dicéto-β-carotène) est une provitamine A pour *Gambusia holbrooki* Grd. Administré *per os* à des gambouses carencés en axérophtol, ce caroténoïde provoque en effet la formation de vitamine A décelable dans l'intestin, le foie et les yeux (1) à (7).

Ces recherches *in vivo* ont en particulier permis de constater qu'après administration d'astaxanthine incorporée à la nourriture des gambouses, la vitamine A apparaît en quantités nettement dosables dans la muqueuse intestinale dès la troisième heure qui suit l'ingestion, la concentration du rétinol étant ensuite décroissante. La cinétique de ce phénomène laisse déjà prévoir qu'il s'agit d'une catalyse enzymatique se déroulant à l'intérieur même de la muqueuse intestinale. Pour tenter de vérifier la réalité de ce processus, d'en préciser le mécanisme et d'établir qu'il s'agit bien d'une néformation *in situ*, des essais *in vitro* ont été entrepris. La technique utilisée pour ces nouvelles expériences et les résultats auxquels elles ont conduit font l'objet de la présente Note.

Le schéma expérimental a été le suivant : des gambouses, soumis au régime carencé en vitamine A ont été sacrifiés. Les intestins ont été rapidement prélevés et mis à incuber dans une dispersion, soit de diacétate d'astaxanthine, soit de β-carotène, soit de dipalmitate de xanthophylle (héléniène). Après saponification, la vitamine A a été recherchée et dosée dans chacun des extraits.

Protocoles et résultats expérimentaux. — L'astaxanthine a été extraite de la paroi des poches stomacales de deux variétés de Pénéidés : *Aristeomorpha foliacea, Risso* et *Aristeus antennatus, Risso*, où elle constitue le groupement prosthétique d'un chromoprotéide bleu soluble dans l'eau. L'addition de quatre fois son volume d'acétone à la solution aqueuse limpide détache de sa copule protéique l'astaxanthine qu'on fait passer en solution dans l'éther de pétrole. Après séparation par décantation et séchage sur sulfate de sodium anhydre, la solution est filtrée sur colonne de magnésie où le caroténoïde reste adsorbé.

Le chromatogramme est lavé avec de l'hexane additionné de 2 % d'acétone puis avec de l'hexane renfermant 8 % d'éthanol. Le premier de ces lavages éliminerait les carotènes et les esters de la vitamine A éventuellement présents; le second des traces éventuelles de rétinol [8].

La zone pigmentée de la colonne est prélevée et immergée dans de la pyridine ce qui provoque immédiatement l'élution. La solution concentrée sous pression réduite et en atmosphère inerte, est additionnée d'anhydride acétique. Après 9 h à la température ambiante, le diacétate est remis en solution dans l'éther de pétrole. La phase légère est séparée, lavée à l'eau distillée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le pigment est séparé par chromatographie sur alumine qu'on soumet ensuite aux mêmes traitements que la magnésie. Finalement, le diacétate est élué dans la pyridine, repris par l'éther de pétrole et recristallisé trois fois dans la pyridine.

500 gambouses des deux sexes ont été soumis pendant 15 jours au régime carencé en vitamine A antérieurement décrit [1]. 100 sujets ont alors été sacrifiés. Les intestins prélevés ont été saponifiés dans 1 ml de potasse aqueuse à 60 %, additionnée de 10 ml d'alcool absolu, à la température de 70°C, pendant 20 mn. L'insaponifiable a été remis en solution dans le chloroforme et la vitamine A a été recherchée dans l'extrait par la réaction de Carr et Price au trichlorure d'antimoine (technique cinétique de Raoul et Meunier) en utilisant un photomètre à cellule photoélectrique.

Aucune trace de vitamine A n'a été décelée. Dix jours plus tard, et à titre de contrôle, un deuxième lot de 100 sujets a été traité de même et a confirmé l'absence de vitamine A. Les animaux restants ont alors été partagés en trois lots qui ont été sacrifiés à 48 h d'intervalle.

Les intestins du lot I ont été placés dans un petit sac de collodion, immergé dans une solution de Krebs-Ringer tamponnée à pH 7,4, et contenant, en outre, 4 ml de la même solution, 4 mg d'α-tocophérol dispersés dans 1 ml d'eau, 1 mg d'acide citrique et 1 mg d'acide ascorbique en solution dans 1 ml d'eau et 3 mg de diacétate d'astaxanthine en dispersion dans 1 ml de « Tween 80 ». L'incubation à 22°C a été maintenue 2 h, puis les intestins ont été traités comme ceux des animaux carencés. La même expérience a été reproduite sur les lots II et III restants, mais en remplaçant le diacétate d'astaxanthine par 3 mg de β-carotène (lot II) et 3 mg de dipalmitate de xanthophylle (hélénième) (lot III).

Seuls les lots I et II ont révélé la présence de vitamine A, la quantité néoformée étant de 3,5 μg/g de tissu frais pour le lot I et de 2,5 μg pour le lot II.

Conclusion. — Les résultats qui viennent d'être rapportés sont en accord avec ceux de l'expérimentation *in vivo* : l'astaxanthine, à l'instar du β-carotène, doit être considérée comme une authentique provitamine A pour *Gambusia holbrooki* Grd. Comme les résultats antérieurs l'avaient déjà montré, le dipalmitate de xanthophylle (hélénième), au contraire, n'est pas un précurseur du rétinol. Ces nouvelles expériences précisent

en outre le lieu de la transformation et établissent la présence, dans l'intestin des gambouses, des systèmes enzymatiques qui catalysent spécifiquement la conversion de l'astaxanthine et du β-carotène en vitamine A.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. GRANGAUD et M[lle] R. MASSONET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1087.

(2) R. GRANGAUD et M[lle] R. MASSONET, *Arch. Sc. physiol.*, 9, 1955, p. 245.

(3) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS, M[lle] R. MASSONET et J. P. MOATTI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1170.

(4) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS, M[lle] R. MASSONET et J. P. MOATTI, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, 1957, p. 1271.

(5) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS et J. P. MOATTI, *Arch. Sc. physiol.*, 11, 1957, p. 231.

(6) R. GRANGAUD et J. P. MOATTI, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1235.

(7) J. P. MOATTI, *Thèse de Doctorat en Pharmacie* (diplôme d'État), Alger, 1959.

(8) La présence de ces substances n'a d'ailleurs jamais été décelée dans les extraits.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.*)

ENZYMOLOGIE. — *Sur l'action enzymatique des filtrats de culture de streptomyces.* Note (*) de M. **Rémy Richou**, Mme **Henriette Richou** et M. **Claude Chirol**, présentée par M. Gaston Ramon.

Nombre de germes élaborent, dans les milieux de culture où ils se développent, des enzymes protéolytiques. C'est ainsi que les filtrats de culture de *Bacillus subtilis* (1), de *Penicillium notatum* (2), d'*Actinomyces griseus* (3), de *Proteus*, de *Pseudomonas aeruginosa*, de *Serratia marcescens* (4), de *Staphylococcus pyogenes* (5), de *Bacillus anthracis*, de *Bacillus cereus* et de *Bacillus mycoïdes* (6), etc. renferment des principes doués de propriétés gélatinolytiques et fibrinolytiques.

Bien plus, les filtrats de culture de *Staphylococcus pyogenes* (7) exercent une action enzymatique sur les lipides (graisse neutre, ovolipides, lécithine) et sur la caséine et ceux de *B. subtilis*, de *S. marcescens*, de *P. aeruginosa* et de *Proteus* (8) se montrent actifs vis-à-vis de la caséine.

Poursuivant nos recherches, nous avons étudié les propriétés enzymatiques de nombreux filtrats de culture de quatre souches de *Streptomyces*, vis-à-vis de la gélatine, de la fibrine, du plasma de lapin oxalaté, de la caséine, de divers lipides (jaune d'œuf, lécithine, huile de maïs, trioléine, tributyrine, tripalmitine, tristéarine).

Pour le titrage du pouvoir gélatinolytique et du pouvoir fibrinolytique nous avons utilisé une méthode en tubes (9), et pour les autres titrages une méthode de diffusion en gélose (10).

Le tableau ci-dessous rend compte de certains des résultats obtenus :

Souche n°	Filtrats n°	Action (en unités) sur Gélatine.	Fibrine.	Plasma.	Caséine.	Jaune d'œuf.
1.	1001	+ 1 000 — 3 000	+ 50 — 100	+ 1 — 3	2 000	+ 3 — 10
	1002	20 000	+ 100 — 300	+ 1 — 3	+ 2 000 — 3 000	+ 10 — 30
	1003	+ 3 000 — 5 000	+ 50 — 100	+ 1 — 3	+ 1 000 — 2 000	+ 50 — 100
	1004	+ 10 000 — 20 000	+ 100 — 300	+ 3 — 10	+ 2 000 — 3 000	+ 100 — 300
	1016	+ 1 000 — 3 000	+ 3 — 10	+ 10 — 30	+ 100 — 200	+ 1 — 3
	1017	+ 1 000 — 3 000	+ 10 — 30	+ 1 — 3	200	+ 3 — 10
2.	1005	+ 3 — 10	— 1	— 1	— 1	+ 10 — 30
	1014	+ 10 — 50	— 1	+ 1 — 3	— 1	+ 3 — 10
	1015	+ 10 — 50	— 1	+ 1 — 3	+ 1 — 3	+ 1 — 3
3.	1018	+ 10 000 — 20 000	+ 50 — 100	+ 3 — 10	200	— 1
	1020	+ 10 000 — 20 000	+ 3 — 10	— 1	+ 100 — 200	— 1
4.	1019	+ 10 000 — 20 000	+ 50 — 100	— 1	+ 3 — 10	— 1
	1021	+ 5 000 — 10 000	— 1	— 1	+ 10 — 30	— 1

Confirmant les constatations que nous avions faites avec G. Ramon, dès 1945, il ressort de l'ensemble de nos résultats que les filtrats de culture

de *Streptomyces* peuvent être doués de propriétés lytiques remarquables vis-à-vis de la gélatine et de la fibrine.

En outre, de même que les filtrats de culture de *B. subtilis* de *S. marcescens*, de *P. aeruginosa*, de *Proteus*, ils peuvent exercer une double action sur la caséine, l'une se traduisant par une zone d'éclaircissement, l'autre par une zone d'opacification autour des cupules pratiquées dans la gélose additionnée de caséine et dans lesquelles on dépose 1/20e de millilitre de dilutions du filtrat à examiner.

Ils exercent encore une action enzymatique sur les ovolipides (jaune d'œuf), mais, par contre, se montrent dénués de toute activité vis-à-vis de la lécithine, de l'huile de maïs, de la tributyrine, de la tristéarine, de la tripalmitine et n'agissent que très faiblement sur la trioléine. Les enzymes élaborées par les *Streptomyces* varient d'ailleurs en qualité et en quantité selon la souche utilisée.

Les filtrats de culture des *Streptomyces* constituent donc une source non négligeable d'enzymes douées de propriétés multiples — parfaitement dosables par des méthodes très simples — et susceptibles, après concentration et purification, d'être utilisées en thérapeutique et dans l'industrie, domaines dans lesquels leur emploi prend chaque jour plus d'extension.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) G. Ramon, R. Richou et P. Ramon, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 341 et 543; R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 58.

(2) R. Richou, Cl. Gerbeaux et Mlle J. Schlaepfer, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1175; R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 16.

(3) R. Richou, Cl. Gerbeaux et Mlle J. Schlaepfer, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 395; R. Richou, R. Kourilsky et A. Arquié, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 46.

(4) R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140.

(5) R. Richou et R. Kourilsky, *Revue Path. génér. et Comp.*, n° 663, 1954, p. 1405.

(6) R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 19, 1955, p. 361.

(7) R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496.

(8) R. Richou, Cl. Chirol et H. Richou, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3345.

(9) Pour les détails de ces techniques consulter : G. Ramon, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 253; 219, 1944, p. 268; G. Ramon, R. Richou et P. Ramon, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 341; R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 16.

(10) *Voir* à ce propos : R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496; R. Richou, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 144, 1960, p. 842.

IMMUNOLOGIE. — *Protection du Cobaye contre le choc anaphylactique mortel par l'administration de γ-globulines humaines.* Note (*) de M. **Bernard N. Halpern** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

L'administration préventive ou simulttanée de γ-globulines humaines, à une dose adéquate, protège régulièrement le Cobaye contre le choc anaphylactique mortel induit par sensibilisation passive. Ces résultats confirment nos observatio is antérieures, réalisées à l'aide de l'anaphylaxie cutanée passive et de l'anaphylaxie passive *in vitro*. Il s'agit vraisemblablement d'une interférence compétitive entre γ-globulines non spécifiques et γ-globulines anticorps pour les mêmes récepteurs cellulaires.

Nous avons récemment constaté que l'administration de γ-globulines humaines permet de protéger régulièrement et efficacement le Cobaye contre le choc anaphylactique mortel, induit par sensibilisation passive. Ce sont les conditions et les résultats de ces expériences qui seront rapportés dans cette Note.

Technique. — Nous avons utilisé des cobayes de 350 à 450 g, des deux sexes, provenant du même élevage. Les animaux ont été sensibilisés passivement par l'injection intraveineuse d'une dose uniforme de 250 μg d'azote d'anticorps de Lapin antiovalbumine de Poule (par animal). L'immunsérum utilisé titrait 975 μg d'azote d'anticorps par millilitre. L'antigène, en l'occurrence l'ovalbumine cristallisée de Poule, a été administré 5 à 6 h plus tard, à la dose de 3 mg par voie veineuse.

Dans une autre expérience, la dose d'anticorps injectée a été de 100 μg d'azote et l'antigène a été injecté 24 h après. Les γ-globulines humaines, soit d'origine placentaire ([2]), soit d'origine plasmatique ([2]), ont été administrées, soit la veille de la sensibilisation, soit simultanément avec l'injection des anticorps, soit même après l'injection des anticorps. Les détails et les modalités de l'administration des γ-globulines sont indiqués dans le tableau I. L'antigène a été administré comme précédemment.

Résultats. — Les résultats, résumés dans le tableau I, suggèrent les commentaires suivants :

Injectées préventivement ou simultanément avec les anticorps, les γ-globulines humaines sont capables de protéger à coup sûr le Cobaye contre le choc anaphylactique mortel, si la dose de globulines est suffisante. Au-dessous d'une certaine dose la protection devient incomplète ou nulle. Si les γ-globulines sont injectées après l'administration des anticorps, l'intervalle entre les deux injections semble jouer un rôle décisif; la protection est complète lorsque cet intervalle est court (1 h), mais elle est nulle lorsque l'intervalle est de 12 h.

Pour nos expériences, nous avons choisi à dessein des conditions de sensibilisation particulièrement sévères : la dose d'anticorps administrée est largement en excès sur celle qui est nécessaire pour causer une mortalité

TABLEAU I.

Action protectrice des γ-globulines humaines sur le choc anaphylactique mortel du Cobaye.

Traitement.	Mortalité par choc anaphylactique (Nombre d'animaux morts / Nombre d'animaux utilisés).	Remarques.
Anticorps : 250 μg Antigène : 3 mg 6 h plus tard	6/6	Tous les animaux sont morts 2 à 3 mn après l'injection de l'antigène avec les symptômes caractéristiques
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 300 mg par voie intrapéritonéale la veille de la sensibilisation et mélangées avec l'immunsérum	0/6	Aucun trouble. Deux animaux ainsi traités ont été utilisés avant l'injection pour l'épreuve de Schultz-Dale qui a été négative
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 300 mg la veille de la sensibilisation par voie intrapéritonéale	0/4	Aucun phénomène de choc
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 100 mg la veille de la sensibilisation par voie péritonéale	3/7	3 animaux ont présenté un choc mortel; 1, un choc sévère; 3 n'ont présenté qu'un choc modéré
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 50 mg la veille de la sensibilisation par voie péritonéale	5/7	Tous les animaux ont présenté des signes de choc grave
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 300 mg injectées simultanément avec les anticorps	0/4	Deux animaux ont présenté de légers symptômes de choc
Idem + γ-globulines administrées à la dose de 300 mg injectées 1 h après les anticorps	0/3	Tous les animaux ont présenté quelques légers symptômes de choc
Anticorps administrés à la dose de 100 μg par voie veineuse. γ-globulines injectées à la dose de 300 mg par voie veineuse 15 h après. L'injection de l'antigène a été pratiquée 24 h après l'injection des anticorps	5/5	Tous les animaux ont succombé en 1 à 3 mn

de 100 % chez les animaux témoins. L'action protectrice des γ-globulines est d'autant plus significative.

Les résultats que nous rapportons aujourd'hui sont en accord et étendent nos observations antérieures, dans lesquelles nous avons montré que les γ-globulines homologues, et aussi certaines globulines hétérologues, inter-

fèrent avec la sensibilisation cutanée passive ([3]), et aussi avec la sensibilisation passive des organes à muscles lisses *in vitro* ([4]). A cet égard, certaines globulines hétérologues (Lapin, Homme) sont fortement compétitives, alors que d'autres (Cheval, Chien, Rat, Poulet) sont pratiquement inactives.

Il y a lieu de souligner qu'il existe une relation certaine entre la propriété de compétition des γ-globulines et l'aptitude des anticorps provenant de ces espèces animales à sensibiliser les tissus de Cobaye.

Les résultats rapportés dans cette Note indiquent que le phénomène observé est d'ordre général et que le mécanisme fondamental est probablement le même. Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'un effet compétitif entre γ-globulines anticorps et γ-globulines non spécifiques pour les mêmes récepteurs.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) Avec l'aide technique de Mme Martial-Lasfargues.

(2) L'Institut Mérieux, ainsi que le Docteur Lewin, chef de Service au Centre National de la Transfusion Sanguine, ont bien voulu mettre à ma disposition les γ-globulines utilisées dans ces expériences.

(3) G. Biozzi, B. N. Halpern et R. Binaghi, *J. Immunology*, 82, 1959, p. 215-218.

(4) B. N. Halpern, P. Liacopoulos, M. Liacopoulos-Briot, R. Binaghi et F. Van Neer, *Immunology* (Oxford), 2, 1959, p. 351-362.

(*Centre de Recherches allergiques et immunologiques, Institut National d'Hygiène, Association Claude-Bernard* et *Collège de France, Chaire de Médecine expérimentale, Hôpital Broussais*, 96, *rue Didot, Paris*, 14e.)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Claude Lorius** est désigné pour représenter la France à la 5e réunion du **Comité spécial des recherches antarctiques** (**S. C. A. R.**) qui se tiendra à Wellington, Nouvelle Zélande, du 8 au 15 octobre 1961.

MM. **Joseph Pérès** et **Pierre Tardi** sont délégués à la IXe Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques qui se tiendra à Londres du 23 au 27 septembre 1961.

Sur la proposition de MM. **Louis Fage**, **Roger Heim** et **Pierre-Paul Grassé**, l'Académie, en sa séance du 3 juillet 1961, a adopté le vœu suivant concernant la protection de la faune et de la flore des Iles Kerguelen, qui a été adressé à M. le Ministre des Territoires d'Outre-mer et soumis à M. le Président de la République, à M. le Premier Ministre et à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

« L'Académie des sciences,

« ayant pris connaissance des déplorables introductions de Mammifères et d'Oiseaux « sauvages (Rennes, Mouflons, Canards col-vert), effectuées, de son propre chef, « par l'Administration française de l'Archipel des Kerguelen, en dépit du statut « de Parc national reconnu à certaines parties des îles par les décrets de 1924 et 1938,

« Émet le vœu

« qu'il soit mis fin dans l'immédiat à ces introductions, que les animaux non indi- « gènes actuellement vivants dans les îles soient entièrement éliminés, et que « l'ensemble de l'Archipel soit reconnu, comme viennent de l'être toutes les terres « situées au Sud du 60° de lat. Sud, en tant que réserve naturelle.

« La flore et la faune autochtones de l'Archipel sont déjà très menacées par les « Lapins malencontreusement acclimatés depuis plusieurs années. Aussi, l'intro- « duction de nouvelles espèces accentuera-t-elle inévitablement leur déchéance, « en particulier dans les îlots jusqu'ici épargnés par les Lapins et où l'on a commis « la faute de débarquer des Ongulés.

« Ces expériences fort coûteuses ne peuvent avoir que de graves conséquences « et elles placent notre pays dans une fâcheuse posture devant les organisations « internationales (UNESCO, SCAR et autres) qui agissent en faveur de la protection « de la faune et de la conservation de la nature »

La séance est levée à 17 h.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. **Maurice Fontaine** rend compte des travaux du troisième **Symposium d'endocrinologie comparée** qui s'est tenu à Tokyo en juin 1961 et au cours duquel des exposés sur l'endocrinologie de divers groupes zoologiques ont été faits par les Professeurs Benoit, Gallien et Fontaine en ce qui concerne les Vertébrés, par Mme Charniaux-Cotton, les Professeurs Joly et Durchon en ce qui concerne les Invertébrés.

Au sujet de l'Assemblée générale de l'Union internationale des Sciences biologiques tenue à Amsterdam du 12 au 16 juillet, M. **Henri Gaussen** s'exprime en ces termes :

La France avait envoyé 7 délégués et plusieurs ont participé à l'administration de l'U. I. S. B. :

— Au comité exécutif le Professeur Chouard est Vice-Président, le Professeur Ulrich, secrétaire aux publications.

— Dans les divisions, sections et commissions les présidents ou secrétaires généraux français étaient MM. Boureau, Chouard, Gaussen, Latarjet, Motte, de Vilmorin.

En dehors des discussions au sujet des modifications possibles de la structure des Congrès internationaux et colloques (improprement appelés symposiums), l'essentiel a été l'étude d'un projet d'*Année biologique internationale* prenant exemple de l'Année géophysique.

Les problèmes où la coopération internationale est désirable ont fait l'objet de plusieurs exposés (en particulier de M. Chouard sur les « phytotrons »).

La conclusion générale a été que les problèmes à étudier soient ceux dont l'importance est fondamentale pour le mieux-être de l'humanité.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Georges Guillain, Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, par M. Robert Debré.

Georges Guillain a succombé le 29 juin dernier. Comme il recommanda qu'il n'y eût aucun discours à ses obsèques, c'est la première fois que sa mémoire est évoquée en public et il est juste que ce soit devant l'Académie des Sciences, à laquelle il était si fier d'appartenir, devant ses confrères auprès de qui il a siégé avec un juste orgueil depuis 1951.

Georges Guillain, petit de taille, mesuré dans ses gestes et sa voix avait une clairvoyance lucide et un jugement assuré. Son abord était courtois et réservé. Ayant horreur de l'emphase, de l'excès, de l'outrance, des démarches trop vives ou simplement trop apparentes de l'esprit et du sentiment, il enfermait en lui-même, avec pudeur, ses affections et ses réprobations. Il craignait les hypothèses hasardées, les théories nébuleuses. Il n'y avait point de brume dans sa pensée. La netteté, la précision étaient recherchées par lui avec l'art le plus patient et par l'effort le plus méticuleux. Il appréciait les hommes à leur juste valeur, puis à ceux qu'il en jugeait dignes, donnait son estime et son amitié et ne les reprenait jamais. Sa vie intime était peuplée par sa famille, serrée autour de lui, — et il voyait croître et se développer avec un œil tendre et observateur ses enfants, ses petits-enfants et ses arrière-petits-enfants —, par le cercle étendu de ses élèves, qu'il jugeait et aimait. Formés à son école, ils sont nombreux parmi les maîtres de la médecine française d'aujourd'hui. Il était entouré d'amis de qualité; avec tristesse il les a vu presque tous disparaître au cours de ces dernières années.

Il appartenait en effet à une belle génération. Jeune interne j'eus le bonheur de la connaître, et j'ai admiré avec ferveur, ce groupe plein d'espoir et d'un bel enthousiasme : Pierre Duval, Léon Bernard, Fernand Bezançon, Marcel Labbé, Charles Laubry, Jean Lhermitte et Georges Guillain lui-même, qui ont donné il y a presque un demi-siècle, à la médecine française, un si vif éclat. Georges Guillain, qui avait beaucoup voyagé et visité non seulement les hôpitaux et les maîtres des grands pays du monde mais les monuments et les musées, gardait vivants ses souvenirs. Dans son logis, il aimait sa bibliothèque, grand liseur, grand amateur de livres, il fixait son choix sur l'histoire et la philosophie, l'évolution des civilisations humaines, les lettres françaises et celles de l'antiquité grecque et romaine. Peu de temps avant sa mort, alors qu'il se sentait déjà bien affaibli, comme je lui rendais visite, il me conduisit devant les rangées de ses belles éditions, sortit quelques exemplaires pour m'en parler, les

feuilleter, les caresser une fois encore. C'est surtout depuis la mort prématurée de la charmante Madame Guillain — malgré l'intensité de son existence familiale — qu'il cherchait dans la lecture la matière de ses réflexions, la satisfaction de sa curiosité, des possibilités de retours sur le passé et aussi d'intérêt au monde présent, enfin une vive jouissance intellectuelle pour lui-même et ceux avec lesquels il la partageait.

Georges Guillain avait une probité de l'intelligence, une indépendance et un libéralisme généreux, un respect d'autrui, une tolérance pour les opinions, les religions, les pensées de chacun qui donnaient à sa vie une droiture rigoureuse et inspiraient à tous la vénération la plus grande. Si discrètement qu'il fût formulé, un éloge de lui avait tout sa valeur, si mesurée qu'elle fût, son opinion avait un grand poids. A toute son œuvre on peut appliquer la phrase écrite comme le dit Henri Mondor par une « précaution de modestie », à propos de son étude sur Charcot : « j'ai l'impression que toute ma documentation est vraie ».

Georges Guillain a beaucoup travaillé et avec méthode; il a observé avec attention, il a essayé de tout retenir, il a réfléchi, il n'a pas cessé de s'instruire par l'étude directe et la lecture. Il appréciait froidement les faits et donnait dans le même temps sa compassion aux malades; il fut ainsi un grand médecin.

Sa carrière, elle apparaît toute simple, comme si l'ascension rapide et brillante avait été pour lui, aisée et comme naturelle. Issu de la bourgeoisie de Rouen, où il naquit le 3 mars 1876, élève du Lycée Corneille, qu'André Maurois nous fit connaître en parlant de son maître Alain, étudiant à l'École de Médecine de Rouen, il vint à Paris en 1895. Externe, puis le premier au concours de l'internat de 1898, il fut médecin des Hôpitaux en 1906, agrégé à la Faculté de Médecine en 1910, Professeur de Clinique des Maladies du Système nerveux à la Salpêtrière en 1925, membre de l'Académie de Médecine en 1920 et de l'Institut en 1951, et les honneurs, les titres et les hommages, de la France et de l'étranger lui vinrent au cours des années.

Depuis 1923 et même après sa retraite prise en 1947, Guillain fut le grand Maître de la neurologie française de son temps. Il le fut par son enseignement, ses recherches, ses découvertes personnelles.

Son enseignement était fondé sur un examen lent, systématique, rigoureusement complet de son malade. Rien n'est plus propre à la clinique scientifique que la neurologie où l'observation et l'application de réactions simples permettent au médecin de deviner avec une grande subtilité la lésion cachée, son siège, son étendue et souvent sa nature. Exposant les faits, Georges Guillain donnait une sensation de rigueur disciplinée, de perfection dans le diagnostic, de simplicité claire dans l'expression. Appliquant les méthodes anatomo-cliniques, poursuivant dans les directions les plus diverses ses recherches sur les troubles du système nerveux, en huit volumes d'Études neurologiques publiés annuellement, en maints

ouvrages sur l'anatomie topographique du névraxe, la sclérose en plaques, la syringomélie, la maladie de Friedreich et tant d'autres maladies et syndromes, seul ou avec ses collaborateurs, il apporta pendant sa longue carrière professorale une riche contribution écrite, jointe à l'enseignement oral, qui développèrent nos connaissances tout en formant aux meilleures disciplines des générations d'élèves et de maîtres, qui restent marqués par son exemple.

De sa contribution la plus originale, on retiendra d'abord sa participation personnelle à l'étude biopsique du liquide céphalo-rachidien, notamment par la dissociation entre la réaction albumineuse et cytologique qui lui permet, en collaboration avec J. A. Barré, d'isoler un syndrome dont la signification et l'intérêt dépassent de beaucoup cette particularité biologique, rencontrée, au reste, dans d'autres circonstances. L'allure clinique et une évolution très particulière isolent ce syndrome, qui ne saurait être confondu ni avec les diverses névrites périphériques, ni avec la poliomyélite. Le syndrome de Guillain-Barré est connu sous ce nom dans le monde entier et sa nature, malgré le nombre considérable et la valeur de tant d'études qui lui sont consacrées, reste encore mal déterminée. La faculté de précipitation du liquide céphalo-rachidien à l'égard des substances colloïdales est étudiée par lui avec Laroche et Léchelle, ce qui lui permet d'établir la réaction du benjoin colloïdal ou réaction de Guillain, dont l'utilité reste valable pour la pratique neurologique.

Comme l'a dit Pierre Marie, enrichir la technique neurologique de nouveaux procédés d'étude de la réflectivité médullaire c'est rendre aux cliniciens un réel service. Georges Guillain a rendu ce service, en décrivant cinq réflexes nouveaux chez l'homme, qui représentent autant de signes que chacun recherche aujourd'hui au cours de l'examen des malades. Enfin la révision, la correction des idées reçues, l'acquisition de notions nouvelles sur la pathologie des olives bulbaires, des cordons postérieurs de la moelle et des faisceaux cérébelleux, du carrefour hypothalamique ont transformé dans ces domaines les données de la nosologie.

Si l'on songe à placer l'œuvre de Guillain dans le cadre où elle fut accomplie, on évoque aussitôt la Salpêtrière. Dans ce noble monument à la belle architecture dont certains bâtiments portent, comme celui où nous sommes réunis, les armes du Cardinal Mazarin, que d'épisodes ou grandioses ou cruels de l'Histoire de France!... Ce fut l'hospice où les aliénés virent pour la première fois tomber leurs fers, ce fut surtout le lieu même où ont été créées la psychiatrie et la neurologie modernes. Le principal créateur fut le grand Charcot. Pour regarder la carrière et la vie de Georges Guillain dans une juste perspective on peut reprendre une phrase de Flaubert parlant de son père et du maître de celui-ci, Bichat, et en songeant dans le même temps à la pléiade magnifique des neurologues et des psychiatres français des temps modernes, on oserait dire que Georges Guillain appartient à la belle École neurologique « sortie du tablier de Charcot », « à cette

génération maintenant disparue de praticiens philosophes qui, chérissant leur art d'un amour fanatique, l'exerçaient avec exhaltation et sincérité ».

Guillain avait bien vu qu'afin de poursuivre sa carrière la neurologie française qui lui doit tant, tout en restant fidèle à la discipline anatomo-clinique, allait s'enrichir de la biologie, de la biochimie, de l'histochimie et de la physiologie modernes. Ses successeurs réaliseront le vœu formé par lui pour la Science qu'il a bien servie.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'ouverture du concours pour le **prix Arnold Reymond** (**Fondation Charles-Eugène Guye**), qui sera décerné par l'Université de Lausanne, en 1964, dans le domaine de la philosophie scientifique.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu le 25 novembre 1961 à Gratz, Autriche, à l'occasion du 150e anniversaire de la fondation de la **Technische Hochschule.**

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés ou remis en hommage à l'Académie :

— par M. **Marcel Prettre**, son livre paru dans la collection « *Que sais-je* » et intitulé : *Catalyse et catalyseurs* (3e édition);

— par M. **Henri Gaussen**, la *Notice*, rédigée par MM. Pierre Legris, Marcel Viart et lui-même, *de la feuille Cape Comorin* de la *Carte internationale du Tapis végétal et des conditions écologiques à* 1/1 000 000.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Palais de la Découverte. A 268 : *Le changement de la définition du mètre et le rôle du Bureau international des poids et mesures*, par Jean Terrien; A 270 : *Les plantes et le froid : données physiologiques et applications*, par Roger Ulrich; D 74 : *Le « contagium vivum » avant Pasteur*, par Luigi Belloni; D 75 : *Météorologie et littérature*, par L. Dufour.

2° Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Institut für Geschichte. *E. W. von Tschirnhaus und die Frühaufklärung in Mittel- und Osteuropa*, herausgegeben in zusammenarbeit mit N. A. Figurovskij, G. Harig, B. B. Kafengauz und A. Klima, von E. Winter.

3° *The influence of temperature on the behaviour of fish*, by Ilmo Hela and Taivo Laevastu.

4° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de physiologie. Valentina Dem'janovna Mikhaïlova-Lukacheva. *K voprosou patofiziologii epilepsii* (*Sur la question de pathophysiologie de l'épilepsie*).

5° Statni lékařská knihovna (National medical library) (Prague). *The annual of Czechoslovak medical literature* 1958.

6° *Notes et informations*, Publication de l'Observatoire de Paris. Fascicule 1. *Astrophysique* n° 1.

DELÉGATIONS.

A la demande du Comité national d'Astronomie, M. **René Bouigue**, membre de la délégation française à la IXe **Assemblée générale de l'Union astronomique internationale**, empêché de s'y rendre, est remplacé par M. **Robert Robley**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. L'œuvre analytique de l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges.**

L'embryogénie peut, dans des groupes prétendus homogènes, faire ressortir des différences profondes et présider à des démembrements tenant compte de véritables affinités. Ce travail d'analyse se montre particulièrement fécond quand il s'agit de grandes familles établies sur des bases de caractères organographiques tout à fait superficiels.

Si l'embryogénie fait fondamentalement œuvre de synthèse, fait ressortir des rapprochements qui de diverses divisions conduisent à des rassemblements inattendus, dans certains cas, elle fait œuvre inverse; elle décompose, disloque, commande à des fractionnements en différentes subdivisions dans de grandes divisions établies d'après des données purement morphologiques. De l'unité elle va vers la diversité et procède ainsi à une véritable analyse phylogénétique. A cet égard, il faut reconnaître que son œuvre restera longtemps bien incomplète, étant donné le grand nombre d'espèces que comportent certains groupements, nombre qu'elle ne pourra sans aucun doute jamais embrasser en totalité dans ses comparaisons.

Quatre grandes familles retiendront notre attention : les Papavéracées, les Papilionacées, les Ombellifères et les Boragacées.

A. Papavéracées. — Cette famille est divisée en trois sous-familles : Papavéroïdées, Hypécoïdées et Fumarioïdées qu'on érige parfois au rang de familles. Ces trois divisions sont basées sur la coloration du latex, la disposition des stigmates par rapport aux placentas, la forme convexe ou concave du réceptacle floral, sur la présence d'un fruit sec déhiscent, capsule ou silique. L'embryogénie ne peut tenir compte de tous ces caractères; elle nous apprend qu'il existe, dans le sein de l'une de ces sous-familles, des différences tout aussi profondes que celles qu'elle décèle entre les trois autres ou dans leur intérieur.

Chez les Papavéroïdées, le *Papaver Rhœas* L. et le *Rœmaria violacea* Medic., sont régis par des lois très régulières, qui permettent de considérer ces espèces comme des sous-archétypes de l'*Hyoscyamus niger.* Elles prennent place dans le troisième groupe, première période du système embryogénique. Le *Chelidonium majus* L., l'*Eschscholzia californica* Cham. et le *Dicranostigma Franchetianum* (Prain) Fedde, entrent dans la deuxième période, leur cellule basale ne prenant aucune part à la construction de l'embryon. Ces plantes offrent, en outre, des formes irrégulières et, par leurs tétrades *troisièmes* produites par *cc*, fille de *ca*, petite-fille de l'oospore,

se rangent dans des groupes embryogéniques différents; le *Chedinonium* par ses tètrades troisièmes (série C′) en A_1 (*fig.* 2, *Ann. Sc. nat.*, 1937), en B_1 (*fig.* 24), en C_1 (*fig.* 23) et C_2 (*fig.* 32, 34, 38), dans les 11e, 13e, 15e et 16e groupes; l'*Eschscholzia*, par ses tétrades troisièmes en A_1 (*fig.* 15, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 485), en A_2 (*fig.* 20), en C_1 (*fig.* 16), en C_2 (*fig.* 17), dans les 11e 12e, 15e et 16e groupes; le *Dicranostigma*, par ses tétrades troisièmes en B_1 et en B_2, dans les 13e et 14e groupes. — L'*Argemone mexicana* L. fait partie de la troisième période, la cellule basale *cb* de la tétrade première et la cellule *cd* de la tétrade *seconde* en C_2 (*fig.* 8, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 573) ne contribuant nullement à la construction du corps de l'embryon. L'élément *cc* de la tétrade seconde donne les deux cellules superposées *ce* et *cf*, et *ce* à son tour engendre une tétrade troisième (série B″) en B_1 généralement dans laquelle les deux éléments supérieurs issus de *cg*, séparés par une cloison oblique, produisent la partie cotylée *sensu lato*, avec séparation d'une épiphyse; cette tétrade permettrait de classer la plante dans le 18e groupe embryogénique.

Chez les Hypécoïdées, l'*Hypecoum procumbens* L. se range également dans la troisième période. Les blastomères *cb* et *cd* vésiculeux ne prennent pas part à l'édification des lois embryogéniques; *cc* de la tétrade seconde produit une tétrade en C_1 (*fig.* 9, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 310) généralement, dont les deux éléments supérieurs *cg* et *ch* sont générateurs d'une tétrade troisième, parfois en B_1 (*fig.* 17, 22), ce qui fait entrer la plante dans le 18e groupe, le plus souvent en C_1 (*fig.* 15, 18), les deux cellules supérieures, *ci* et *cj*, étant à leur tour génératrices d'une tétrade *quatrième* en A_1 ou en B_1 (*fig.* 2, 3, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 355), avec dans les deux cas, différenciation d'une épiphyse aux dépens de *ci*; par cette tétrade quatrième, la plante prend place également dans les 19e et 21e groupes embryogéniques (troisième période).

Chez les *Fumarioïdées*, le *Fumaria officinalis* L. se range dans la deuxième période. La cellule apicale produit une tétrade *seconde* en C_1 et, aux dépens des deux cellules supérieures *ce* et *cf* de cette dernière, se constitue une tétrade *troisième* en B_1 (*fig.* 21, 22, 24, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 529) qui permet de ranger la plante dans le 13e groupe au voisinage de certaines formes des *Chelidonium*. Les deux espèces cependant ne se rapportent pas au même mégarchétype, le blastomère *cd*, de la tétrade seconde à laquelle s'appliquent les lois embryogéniques ne produisant qu'une portion du suspenseur chez le *Fumaria*, le primordium de la coiffe, en outre, chez le *Chelidonium*.

Avec les *Corydalis*, les différences sont beaucoup plus accentuées; puisque le *C. cheilanthifolia* Hemsl. et le *C. cava* Schw. et Kte trouvent place dans la première période et se rattachent, comme le *Trifolium minus*, au mégarchétype VI, et que les *C. lutea* DC. et *C. ochroleuca* Koch. se rangent dans la *quatrième période*. Chez le *C. lutea*, par exemple, ne prennent

part à la construction du corps ni *cb* de la première génération, ni *cd* de la tétrade seconde, ni *cf* de la tétrade troisième. La cellule apicale *ca* produit une tétrade seconde en C_1, de même les cellules *ce* de la tétrade troisième et *cg* de la tétrade quatrième. Les deux cellules supérieures *ci* et *cj* de celle-ci donne une tétrade en B_1 (*fig.* 21, 22, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 162), chez laquelle *ci* engendre la partie cotylée *sensu lato* avec différenciation d'une hypophyse. La plante se rangerait ainsi dans le 29e groupe d'une 4e période, et par la fonction de *ch* se rattacherait au mégarchétype V.

B. Les Papilionacées, surtout par leur corolle typique, dite *papillonacée*, paraissent homogènes et revêtent un air de famille qu'on ne peut guère leur contester. D'autre part, pour leur séparation en dix tribus généralement, on fait appel à des caractères encore bien superficiels, relatifs par exemple à leurs étamines monadelphes ou diadelphes, à leur gousse membraneuse ou coriacée, déhiscente ou indéhiscente, samaroïde ou drupacée, à leurs feuilles enfin tantôt simples, tantôt composées, palmées ou pennées.

Toutes ces particularités organographiques sont sans valeur du point de vue de l'embryogénie et, partant, de la phylogénie.

Déjà, avec P. Crété (*An. biol.*, 1952) nous avons eu l'occasion de définir succinctement les différents types embryonomiques qui se présentaient chez les Papilionacées et tenté d'en dresser un classement d'après des données purement embryogéniques. Il suffira de se reporter au tableau qui accompagne les conclusions de ce travail et d'y ajouter quelques nouveaux exemples pour se rendre compte de la grande diversité des données qu'on peut tirer, par analyse, des lois du développement, et de la précision avec laquelle elles permettent d'assigner sa place dans la classification périodique à telle ou telle espèce considérée.

Dans la première période prennent place : — Série A (tétrade première en A_1 et en A_2) (premier groupe embryogénique), le *Phaseolus vulgaris* L., le *Vigna Catjang* Endl., le *Cantharospermum barbatum* Kooders., relevant du mégarchétype IV; le *Coronilla minima* L., l'*Onobrychis sativa* Lam., l'*Æschynomeme indica* Linn., le *Bonaveria Securidaca* Desv., relevant du mégarchétype VI. — Série B (tétrade première en B_1) (deuxième groupe embryogénique), le *Psoralea bituminosa* L., du mégarchétype II, le *Glycine Soja* Sieb. et Zucc., du mégarchétype IV, et relevant du mégarchétype VI un très grand nombre d'espèces des genres *Trifolium*, *Anthyllis*, *Thermopsis*, *Genista*, *Ulex*, *Sarothamnus*, *Astragalus*, *Colutea*, *Tetragonolobus*, *Dorycnium*, *Sesbania*.

Dans la deuxième période viennent se ranger : — Série A' (9e groupe) et mégarchétype VI, le *Medicago Lupulina* L. (avec tétrades, première en C_2 et seconde en A_1), le *Melilotus arvensis* Wall. (avec tétrades, première en C_1, seconde en A_1), les *Vicia sepium* L., *V. sativa* L., *V. Faba* L. (avec tétrades en C_1 et en A_1) ,les *Ononis repens* L. et *O. alopecuroides* L. (avec

tétrades en C_2 et en A_2). — Série B′ (10e groupe) et mégarchétype VI, le *Pisum sativum* L. (avec tétrades en C_1 et B_1), le *Lupinus polyphyllus* Lindl. (avec tétrades en A_1 et B_1). — Série C′ : Le *Galega officinalis* L. (avec tétrades, première en C_2, seconde en C_2 et troisième en A_1) et le *Rothia trifoliata* Pers. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en A_1) se rangent dans le 11e groupe et relèvent du mégarchétype IV; l'*Ervum hirsutum* L. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en A_1) prend place dans le 11e groupe mais dépend du mégarchétype VI; l'*Orobus vernus* L. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en B_1) se range dans le 13e groupe, et relève du mégarchétype VI; le *Lens esculenta* Mœnch. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième également en C_1) se place dans le 15e groupe et relève encore du mégarchétype VI.

Dans la troisième période, relevant du mégarchétype VI, prend place le *Cicer arietinum* L. avec tétrades, première en C_2, seconde en C_1 ou C_2, troisième en A_1 ou C_1, quatrième en A_1.

C. Ombellifères. — Par ses inflorescences en *ombelles* et *ombellules* cette famille présente encore un « air de famille » qui laisserait supposer qu'elle est particulièrement homogène. En outre des inflorescences, sont aussi invoqués, pour l'établissement des tribus, des caractères encore purement organographiques tirés des fruits, diakènes de section arrondie ou aplatie tantôt latéralement tantôt dorsalement, et portant cinq côtes primaires et parfois quatre côtes secondaires séparées par des vallécules. Encore une fois, pour la détermination des parentés véritables, l'embryogénie ne peut tenir compte de ces caractères superficiels.

Elle a été amenée, provisoirement sans aucun doute (puisque sur 1 600 espèces environ que comporte la famille une vingtaine au maximum ont été examinées), à distinguer trois grands groupes embryonomiques, deux entrant dans la première période du système embryogénique, le troisième dans la deuxième période.

1° Chez l'*Astrantia major* L., aux dépens du zygote, il se constitue une tétrade en B_2 qui, par bipartition de ses éléments, donne naissance à un proembryon octocellulaire à quatre étages, *q*, *m*, *n* et *n′*, comportant quatre quadrants en tétraèdre, dont l'un au sommet, fonctionne comme épiphyse; les trois autres produisent la partie cotylée *sensu stricto* et la portion supérieure de l'hypocotyle ou rudiment de la tige hypocotylée. Les deux blastomères juxtaposés, en *m*, engendrent la portion inférieure de l'hypocotyle, autrement dit le rudiment de la racine avec les initiales de l'écorce radiculaire; *n* donne le primordium de la coiffe et *n′* le suspenseur. Ces processus qui se retrouvent chez l'*Eryngium amethystinum* L. et chez l'*Hydrocotyle vulgaris* L. sont conformes aux lois embryogéniques qui ont servi à définir l'archétype du *Viola tricolor*. C'est à côté de cet archétype que prennent place ces trois Ombellifères dites imparfaites, c'est-à-dire dans la série B,

dans le deuxième groupe embryogénique et sous la dépendance du même mégarchétype III.

2° Chez le *Silaus pratensis* Bess., aux dépens de l'œuf, il se différencie une tétrade en C_2 comportant quatre éléments superposés, *cc*, *cd*, *m* et *ci*. C'est l'élément *cc* et non sa mère, la cellule apicale *ca*, qui produit ici quatre quadrants en tétraèdre avec épiphyse au sommet, les trois quadrants sous-épiphysaires, en outre, ne donnant que la partie cotylée *sensu stricto*. Le blastomère *cd*, en général, engendre la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce radiculaire; *m* se divise en deux cellules superposées, *d* et *f* : *d* engendre le primordium de la coiffe, *f* contribue avec *ci* à la construction du suspenseur. Dans leurs traits essentiels ces mêmes phénomènes se reproduisent chez le *Peucedanum austriacum* Koch et le *Seseli montanum* L.; ils sont la traduction des lois qui président au développement de l'archétype du *Polemonium cæruleum* L., occupant, dans la première période, la case du cinquième groupe commandée par le mégarchétype V.

3° Avec l'*Anthriscus Cerefolium* Hoff., nous entrons dans la deuxième période, les lois du développement s'appliquant, non à l'œuf mais à sa cellule-fille, la cellule apicale. Cette dernière donne une tétrade *première* en C_2 dont les deux éléments supérieurs *cc* et *cd*, produisent à leur tour une tétrade *seconde*, en C_2 encore, comportant les quatre éléments *ce* (ou *l*), *cf* (ou *l'*), *m* et *ci*. Le blastomère *ce* engendre la partie cotylée *sensu lato*, *cf* la partie supérieure de l'hypocotyle correspondant au rudiment de la tige hypocotylée; *m* produit la partie inférieure ou primordium de la racine avec ses initiales de la stèle et de l'écorce; *ci*, se divise en deux cellules superposées *n* et *n'* ; *n* produit la partie centrale de la coiffe et *n'* le suspenseur. A la suite de la tétrade *seconde* les quatre éléments issus de *ce* et de *cf* se disposent en tétrade *troisième* A_1 ou B_1, d'où découle la place de la plante dans les 11e et le 13e groupes embryogéniques, toujours sous la dépendance du mégarchétype III, puisque $cd = 1/2\ phy + icc + iec + co + s$. Les lois ainsi exprimées se retrouvent, dans leurs traits essentiels, chez l'*Apium inundatum* Reichb., le *Daucus Carota* L., le *Torilis Anthriscus* Gmel., le *Laserpitium Siler* L., les *Ammi*. Ce sont celles qui se rapportent à l'archétype du *Ligustrum ovalifolium* Hassk. occupant, dans la série C', la case commandée par le 11e (parfois le 13e) groupe et le mégarchétype III.

D. Les Boragacées sont une très importante famille de Gamopétales divisée en un certain nombre de sous-familles et tribus d'après des caractères organographiques (style terminal ou gynobasique, fleurs actinomorphes ou zygomorphes, mode d'insertion des nucules) que l'embryogénie ne peut prendre en considération. Toutes les espèces qui ont été examinées selon ses rigoureuses méthodes entrent dans la première période et se rapportent aux trois séries A, B et C.

Dans la série A, premier groupe, mégarchétype II, ont pu être rangées la plupart des espèces examinées, *Lycopsis arvensis* L., *Symphytum officinale* L.,

Anchusa officinalis L., *Alkanna lutea* A. DC., *Pulmonaria officinalis* L.; elles présentent une tétrade globuleuse en A_1 et peuvent par là être considérées comme se rapportant à des Proarchétypes. Dans la cellule apicale, les segmentations sont anticlines comme dans l'archétype *Senecio*; dans la cellule basale, il ne se sépare pas d'étages mais trois segments *m*, *n* et *n'*, ces deux derniers issus de *ci*; *m* et *n* engendrent la partie hypocotylée et *n'* les initiales de l'écorce radiculaire avec le primordium de la coiffe. Il ne se constitue généralement pas de suspenseur.

Dans la série B, deuxième groupe, mégarchétype II, prennent place le *Cerinthe minor* L. et l'*Onosma nanum* DC. La tétrade est filamenteuse, en B_2; le proembryon octocellulaire qui en dérive comporte quatre étages : *ca*, produit quatre éléments en tétraèdre avec épiphyse au sommet; *m*, bicellulaire, engendre la partie supérieure de l'hypocotyle représentant le rudiment de la tige hypocotylée; *n*, donne la partie inférieure correspondant au primordium de la racine; *n'*, se divise en deux éléments superposés *o* et *p*, *o* produit une hypophyse véritable ($iec + co$), et *p* un suspenseur peu développé.

Dans la série C, les espèces examinées viennent occuper des places différentes. Chez l'*Heliotropium peruvianum* L. et les *Lithospermum*, à la tétrade en C_2 succède un proembryon octocellulaire à cinq étages, dont quatre éléments supérieurs, disposés en deux dyades superposées, figurent une tétrade *deuxième* en A_1 ; de là la place des deux plantes dans le troisième groupe et sous la dépendance du mégarchétype III, puisque $cb = 1/2\, phy + icc + iec + co + s$. Chez le *Myosotis hispida* Schlecht., la cellule supérieure de la tétrade *cc* produit quatre éléments en tétraèdre avec épiphyse au sommet dont les générateurs directs sont les deux cellules supérieures d'une tétrade en B_1; de là la place du *Myosotis* dans le cinquième groupe toujours en dépendance du mégarchétype III. — Enfin, chez l'*Echium vulgare* L., à la tétrade en C_2 succèdent trois sortes de proembryons octocellulaires à quatre, six et sept étages dont les deux étages supérieurs figurent les tétrades *deuxièmes* en B_1, C_1 ou C_2 et déterminent ainsi la place de la plante dans les 5e, 7e ou 8e groupes, avec mégarchétype V ($cb = co + s$).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Le cytoplasme stomo-pharyngien des Ciliés Cyrtophores.* Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

Chez les Ciliés Gymnostomes du Sous-ordre *Cyrtophorina* l'espace bucco-pharyngien est occupé par un cytoplasme particulier qui mouille les proies venues à son contact, les enrobe et commence à les digérer. La structure fine de ce phagoplasme est caractérisée par un grand développement du système lacunaire ou réticulum endoplasmique; il partage cette particularité structurale avec les cellules bordantes de la muqueuse gastrique des Mammifères.

Ingestion et digestion des proies chez les Ciliés Cyrtophores. — Chez la plupart des Ciliés Gymnostomes et particulièrement chez ceux appartenant au Sous-ordre *Cyrtophorina*, le contact direct de la surface buccale du prédateur et d'une proie animale ou végétale est la première condition exigée pour l'ingestion de cette proie.

Les Ciliés du genre *Dileptus* font cependant exception à cette règle; dans ce cas très particulier on sait, par les enregistrements microcinématographiques de Dragesco ([1]), ([2]), ([3]), que la proie partiellement cytolysée sous l'effet toxique des trichocystes est ingérée avec de l'eau, et que la digestion se poursuit dans une vacuole intracytoplasmique (*fig.* 5).

Dans presque tous les autres cas la proie ingérée reste au contact direct du cytoplasme du prédateur qui la digère rapidement, et la formation éventuelle d'une vacuole est le résultat secondaire des transformations qu'elle subit.

A l'exception des *Dileptus* (dont la position systématique reste matière à discussion), les Ciliés *Cyrtophorina* ingèrent, soit des Végétaux immobiles tels que des Cyanophycées, soit des tissus provenant d'animaux morts ou blessés; soit encore des Phytoflagellés dont les mouvements sont moins rapides que ceux des Ciliés.

Il est aisé de suivre l'ingestion par une *Nassula* d'un trichome de Cyanophycée (*fig.* 1). Poilvert ([11]), ([12]) constate que celui-ci est rapidement attaqué et que sa dislocation s'accompagne d'un gonflement des cellules dont la couleur pâlit tandis qu'un peu de liquide se sépare, amorçant la formation secondaire d'une vacuole à laquelle les pigments non altérés de l'Algue donneront une teinte bleue ou violette. Contrairement aux vacuoles digestives primaires des autres Ciliés, les vacuoles secondaires des Gymnostomes ne concentrent pas le rouge neutre *in vivo*, bien que ce colorant pénètre le cytoplasme de l'Infusoire.

On sait peu de chose sur le mécanisme de l'ingestion chez les Ciliés Cyrtophores. Dragesco ([2]) constate que, chez *Nassula*, un trichome de Cyanophycée glisse régulièrement à travers la nasse et pénètre dans le cytoplasme à raison de 5 à 7 μ/s, sans qu'on puisse déceler l'effet possible d'un battement ciliaire, ou d'un courant cytoplasmique, ou d'une contractilité des fibres de la nasse. En première approximation la théorie de

l'*import*, formulée par Bütschli [*voir* Fauré-Fremiet et Dragesco ([4])], reste un schéma commode qui met en jeu la tension superficielle ou la mouillabilité du trichome par le cytoplasme, étant supposé que les forces interfaciales varient sur la longueur du trichome en fonction de l'altération qu'il subit à mesure qu'il pénètre dans le cytoplasme stomo-pharyngien.

On retiendra de ces constatations comme de ces suppositions :

1° que le cytoplasme présent au niveau de l'aire buccale et à l'intérieur de l'armature pharyngienne, chez un Cilié Cyrtophore, mouille la surface du corps à ingérer et reste en contact intime avec elle;

2° que c'est au sein de ce cytoplasme que commence l'attaque du corps en voie d'ingestion.

En un mot le cytoplasme stomo-pharyngien joue un rôle important concernant la nutrition du Cilié. Il serait intéressant de connaître les caractères particuliers de ce « phagoplasme », mais l'observation microscopique poursuivie *in vivo* ou après fixation n'a pas encore apporté d'indications significatives à cet égard; les résultats d'une étude poursuivie au niveau des infrastructures sont résumés ci-dessous.

Structure fine du cytoplasme stomo-pharyngien. — L'examen au microscope électronique des sections ultra-fines de divers Ciliés Cyrtophores préalablement fixés, soit au peroxyde d'osmium tamponné selon Palade, soit au mélange chromo-osmique selon Dalton-Weiss, a permis l'étude comparée des ultrastructures cytoplasmiques stomo-pharyngiennes.

Dans la famille des *Prorodontidæ* [Fauré-Fremiet ([6])] *Urotricha armata* Kahl montre une structure assez complexe de l'appareil stomo-pharyngien; notons seulement ici que le canal délimité par l'ensemble des némadesmes constituant la nasse est rempli par un cytoplasme de structure spumeuse. Cet aspect est dû à l'accumulation de nombreuses vésicules à paroi lisse mesurant 200 à 400 mμ de diamètre, parfois serrées les unes contre les autres, et contenant soit un fin précipité granuleux, soit un corpuscule assez dense, de contour mal défini. Autour de la nasse on observe encore des vésicules de même apparence, mais dispersées dans le cytoplasme entre les nombreuses mitochondries. Dans une famille voisine, une structure assez comparable se reconnaît chez *Coleps hirtus* [*voir* Rouiller, Fauré-Fremiet et Gauchery ([15]), *fig.* 1, p. 216].

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — *Nassula aurea* ingérant une Cyanophycée qui glisse dans l'armature pharyngienne A et distend le corps avant de se rompre.

Fig. 2. — *Nassulopsis lagenula.* Cytoplasme stomo-pharyngien vésiculeux V, remplissant la nasse; N, némadesmes; M, mitochondries endoplasmiques.

Fig. 3. — *Trachelius ovum*, coupe de l'appareil stomo-pharyngien; O, aire buccale; E, ectoplasme périphérique avec protrichocystes; F, corbeille fibrillaire; V, cytoplasme vacuolaire stomo-pharyngien; L, grande lacune cytoplasmique.

Fig. 4. — Une portion plus fortement grossie montrant les vésicules avec inclusions V.

PLANCHE I.

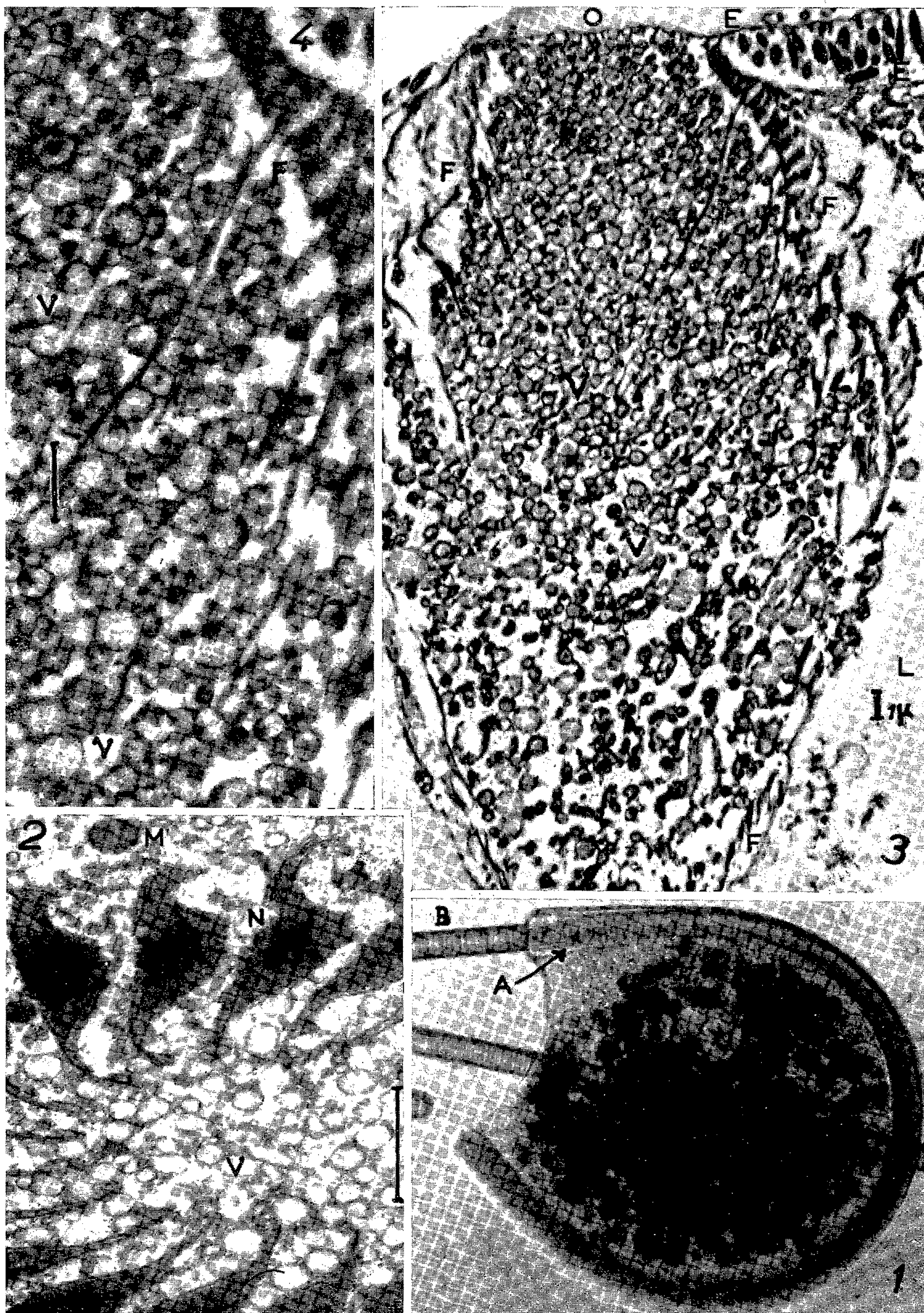


PLANCHE II.

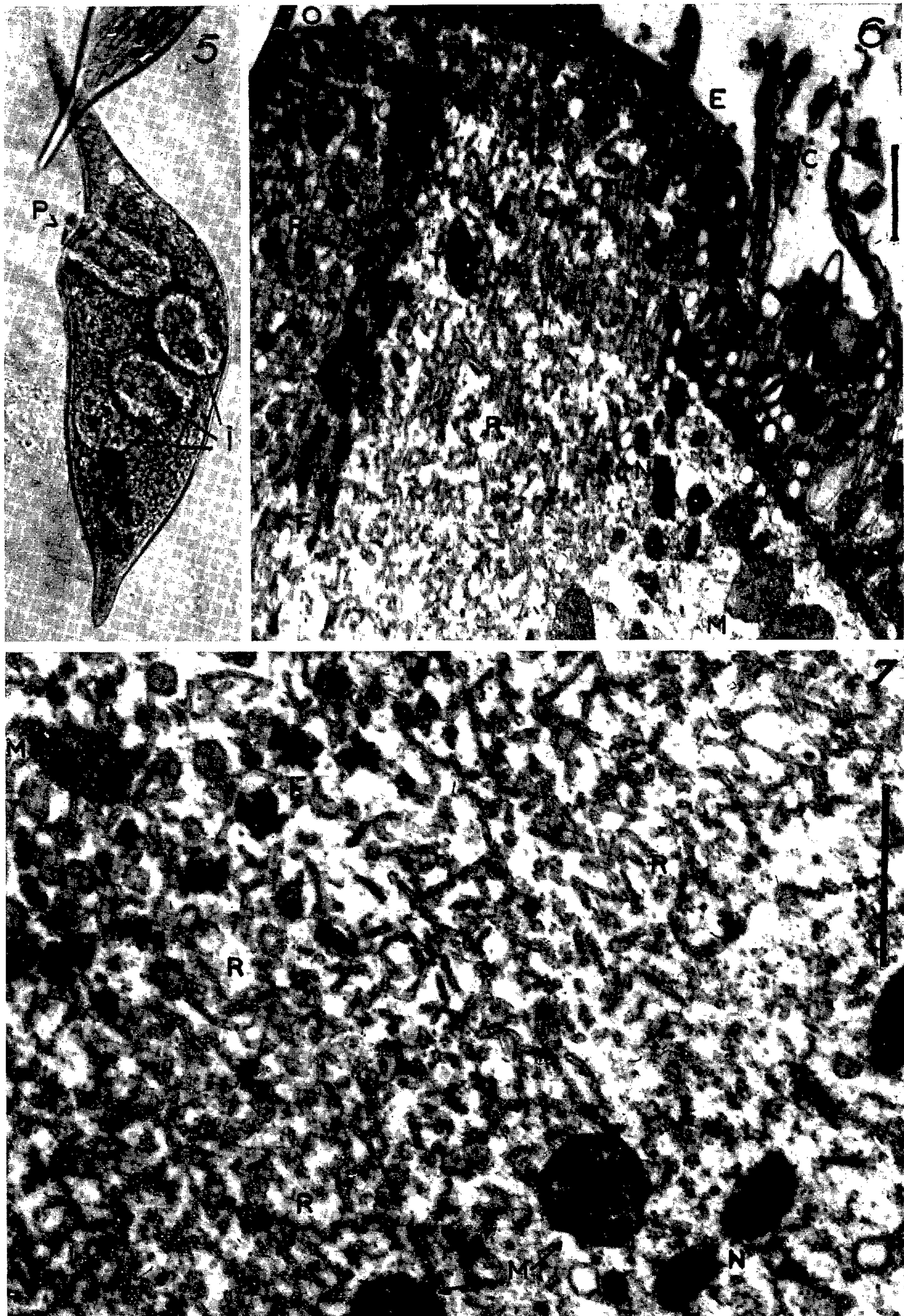


PLANCHE II.

Fig. 5. — *Dileptus anser* avalant une proie P (*Colpidium*) entourée de liquide, et montrant d'autres ingesta envacuolés; I.

Fig. 6. — Id. Section passant par le côté de l'appareil stomo-pharyngien. C, cils marginaux; E, bourrelet ectoplasmique avec protrichocystes; O, bord de l'aire buccale; M, mitochondries dans l'endoplasme; N, némadesmes en relation avec la bordure ciliaire; F, corbeille fibrillaire interne; R, R, réticulum microtubulaire; T, trichocyste.

Fig. 7. — Id. Partie du cytoplasme pharyngien. N, némadesmes; F, fibrilles de la corbeille interne; M, mitochondrie; R, réticulum microtubulaire.

Chez différentes espèces de la famille des *Nassulidæ* : *Nassula ornata*, *N. citrea*, *Nassulopsis lagenula*, *Cyclogramma lateritia*, le cytoplasme stomo-pharyngien montre la même structure, les mêmes vésicules à paroi lisse, à contenu figuré, mesurant 200 à 500 mμ en diamètre (*fig.* 2). Chez *N. ornata*, quelques mitochondries pénètrent parfois dans la masse du cytoplasme alvéolaire à l'intérieur de la nasse.

Chez un *Chlamydodon* marin les vésicules intrapharyngiennes sont petites, leur diamètre ne dépassant guère 100 à 200 mμ; leur paroi lisse paraît épaisse; de plus, il existe de place en place quelques structures canaliculaires. Au dehors du canal épiplasmique pharyngien et de la nasse, de petites vésicules sont dispersées dans le cytoplasme entre les mitochondries.

Chez *Dysteria monostyla* le canal épiplasmique invaginé entre les deux stylets homologues d'une nasse est rempli par un cytoplasme spumeux dont les vésicules mesurent 200 à 400 mμ et renferment chacune un corpuscule irrégulier, souvent accolé à la paroi vésiculaire lisse et épaisse.

Trachelius ovum possède une armature pharyngienne fibrillaire qui diffère d'une nasse proprement dite par l'absence de némadesmes [Fauré-Fremiet ([6])]. L'aire buccale, relativement large, est entourée par un ectoplasme garni de protrichocystes, tandis que sa surface est immédiatement constituée par le cytoplasme vésiculeux qui occupe tout l'espace limité par l'entonnoir fibrillaire pharyngien (*fig.* 3). Les vésicules très nombreuses, serrées les unes contre les autres, mesurent 200 à 700 μ; leur paroi est épaisse et lisse; elles renferment une masse centrale dense et irrégulière (*fig.* 4). En dehors de l'ensemble stomo-pharyngien, les travées cytoplasmiques contiennent des vésicules dispersées entre les mitochondries.

L'appareil stomo-pharyngien du *Dileptus anser* possède une double armature; l'une, périphérique, constituée par des némadesmes typiques insérés au-dessous de la ciliature marginale; l'autre, interne, formée par un ensemble de fibrilles qui, partant de la bordure ectoplasmique de l'aire buccale, sont peut-être comparables à celles du *Trachelius* (*fig.* 6). En contraste avec tous les cas précédents, le cytoplasme qui remplit l'espace stomo-pharyngien se caractérise non par un aspect vésiculeux, mais par

un lacis de canalicules à parois lisses, dont le diamètre ne dépasse pas 25 à 30 mμ (*fig.* 7); cet aspect rappelle exactement le spongioplasme cortical de certaines vacuoles contractiles décrit par Fauré-Fremiet et Rouiller [5] et par Schneider [16], [17]. A l'intérieur de ce réseau canaliculaire on observe la présence de quelques mitochondries et de vésicules à contenu homogène et paroi épaisse, mesurant jusqu'à 300 mμ de diamètre.

Interprétation. — Le phagoplasme stomo-pharyngien de divers Ciliés Cyrtophores, dont le rôle fonctionnel paraît être de mouiller la surface des proies, puis de commencer l'attaque qui prélude à leur digestion, possède, comme on vient de le voir, une ultrastructure particulière.

Chez neuf espèces différentes examinées au microscope électronique, ce phagoplasme est caractérisé par la présence et l'accumulation de très nombreuses vésicules à paroi lisse; des vésicules analogues existent sans doute dans la masse cytoplasmique somatique; mais elles sont alors dispersées entre les mitochondries. L'ensemble de ces vésicules inframicroscopiques constitue un système lacunaire à parois lisses correspondant à l'un des aspects connus du réticulum endoplasmique de Porter et Palade [13], [14].

Un autre aspect de ce système lacunaire se caractérise par un réseau de fins canalicules à parois lisses; cette sorte de spongioplasme est particulière à l'appareil stomo-pharyngien de *Dileptus*. Mais on sait que, dans ce cas, l'ingestion des proies partiellement cytolysées ne comporte pas de contact préalable avec le *phagoplasme* au sein duquel elles restent isolées dans une inclusion vacuolaire aqueuse; la digestion commence dans cette vacuole et se poursuit après son déplacement dans le corps du Cilié prédateur.

Le développement considérable et la condensation du système lacunaire sur le territoire stomo-pharyngien laisse supposer que ce système participe à la sécrétion de substances capables d'attaquer puis de digérer les ingesta.

Dans le cas des *Nassula*, Poilvert [11], [12] a montré l'attaque *in vitro* des Cyanophycées par un extrait protoplasmique obtenu en broyant les Ciliés dans une très petite quantité d'eau et en recueillant le liquide clair surnageant après centrifugation; mais cette expérience indique la présence de ferments lytiques dans le protoplasme des *Nassula* sans préjuger de leur localisation possible.

Si, comme il est permis de le supposer, l'ultrastructure du cytoplasme stomo-pharyngien correspond à une différenciation fonctionnelle d'ordre biochimique et à un rôle trophique, la comparaison de cette ultrastructure avec celle des cellules bordantes de l'estomac des Mammifères peut être intéressante et suggestive.

Examinant la structure fine de ces cellules bordantes (ou pariétales) en rapport avec l'état fonctionnel de la muqueuse gastrique, Sedar [18], [19] a mis en évidence un développement considérable du réticulum endoplasmique. Hally [7], [8], Kurosumi et ses collaborateurs [9], ont confirmé

et précisé ce fait qui a motivé les nouvelles recherches de Lawn [19], et de Vial et Orrego [20].

Chez le Rat et la Souris, le cytoplasme des cellules bordantes contient à la fois des vacuoles dont le diamètre variable peut atteindre 200 mμ et des tubules mesurant environ 20 mμ de diamètre, irrégulièrement entrelacés. Vacuoles et canalicules possèdent une paroi lisse; les vacuoles renferment parfois un corps figuré.

Comparant ses propres observations à celles de Kurosumi, Shibasaki, etc., et à celles de Hally, qui ont observé seulement des vacuoles, Lawn conclut : « The results reported here suggest that the vacuoles are interconnected by small tubules to form a randomly oriented system, which supports the identification of these vacuoles as a diffuse type of endoplasmic reticulum by Sedar 1955 ».

Rappelant d'autre part que, selon Palade, les systèmes vacuolaires dont les parois portent des granules basophiles sont, probablement, le lieu de synthèses protéiques, Lawn suggère que les vacuoles et les tubules à parois lisses des cellules bordantes sont en rapport avec la sécrétion de l'eau et des ions H et Cl.

Sachant que la sécrétion d'acide chlorhydrique par la muqueuse gastrique peut être provoquée ou accrue sous l'action de l'histamine, Vial et Orrego [20] examinent après injection de ce corps, l'ultrastructure des cellules bordantes; les résultats de leurs expériences viennent à l'appui de l'hypothèse formulée par Lawn. Chez le Crapaud, dont la muqueuse gastrique est dépourvue de cellules bordantes, ce sont toutes les cellules glandulaires qui montrent un réticulum endoplasmique vésiculeux; les vacuoles mesurent environ 50 mμ dans la zone basale et jusqu'à 150 mμ dans la zone moyenne.

En attendant que de nouvelles recherches apportent quelque argument solide en faveur, soit de l'hypothèse d'une sécrétion chlorhydrique, soit de toute autre, on retiendra l'intéressante analogie structurale reconnue entre le cytoplasme stomo-pharyngien chez les Ciliés Cyrtophores, et les cellules pariétales de la muqueuse gastrique chez les Mammifères. Dans l'un et l'autre cas la différenciation, soit d'une région cytoplasmique, soit d'une cellule tout entière, dans le sens d'une participation active aux processus trophiques, se traduit par un développement considérable et inhabituel du réticulum endoplasmique à paroi lisse. Les deux aspects vacuolaire ou canaliculaire de ce système observés chez des Ciliés différents, sont peut-être en rapport avec des particularités physiologiques différentes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Dragesco et Ch. Métain, *Bull. Soc. Zool.*, 73, 1948, p. 130-134.

(2) J. Dragesco, *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948.

(3) J. Dragesco, *Bull. Biol.*, 1961 (sous presse).

(4) E. Fauré-Fremiet et J. Dragesco, *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948.

(5) E. FAURÉ-FREMIET et CH. ROUILLER, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 29-37.

(6) E. FAURÉ-FREMIET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3912.

(7) A. D. HALLY, *Nature*, 183, 1958, p. 408.

(8) A. D. HALLY, *J. Anat.*, 93, 1959, p. 217.

(9) F. KUROSUMI, S. SHIBASAKI et G. UCHIDA, *Arch. Hist. Jap.*, 15, 1958, p. 587.

(10) A. M. LAWN, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 7, 1960, p. 161-166.

(11) A. POILVERT, *J. Protozool.*, suppl. 6, 1959, p. 30.

(12) A. POILVERT, *Étude comparée de l'alimentation végétale des Ciliés de la famille des* Nassulidæ. *Diplôme d'Études sup. Sc. nat.*, Fac. Sc., Paris, 1959 (non publié).

(13) K. R. PORTER et G. E. PALADE, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 3, 1957, p. 269-299.

(14) K. R. PORTER, *Harvey Lectures*, New York, Acad. Press Inc., 51, 1957, p. 175.

(15) CH. ROUILLER, E. FAURÉ-FREMIET et M. GAUCHERY, *Proc. Stockholm Conf. Electron Microsc.*, 1956, p. 216-218.

(16) L. SCHNEIDER, *Verhandl. Deutschen Zool. Ges.*, 1959, p. 457-470.

(17) L. SCHNEIDER, *J. Protozool.*, 7, 1960, p. 75-90.

(18) A. W. SEDAR, *Anat. Rec.*, 121, 1955, p. 365.

(19) A. W. SEDAR, *Anat. Rec.*, 133, 1959, p. 337.

(20) J. D. VIAL et H. ORREGO, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 7, 1950, p. 367-372.

(Collège de France,
Laboratoires d'Embryologie et de Médecine expérimentale.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie locaux et groupes d'homotopie mixtes des espaces bitopologiques. Presque n-locale connexion. Applications.* Note (*) de M. **Jean Cerf**, présentée par M. Jean Leray.

4. Presque n-locale connexion d'une paire topologique.

Rappelons [1] qu'on appelle *paire topologique* un couple (A, B) d'espaces topologiques, muni d'une injection continue : $B \to A$. Soit B' l'image de B par l'injection, la sous-paire (B', B) de (A, B) est appelée *espace bitopologique* [2] *associé* à la paire (A, B).

Définition 6. — Soit (B', B) un espace bitopologique; soit $b \in B$. Soit n un entier $\geqq 0$. On dit que (B', B) est *presque n-localement connexe en b* (ce qu'on note p. n-l. c.) si, pour tout voisinage faible [3] (U', U) de b il existe un voisinage faible (V', V) de b tel que, si $n \geqq 0$, tout n-lacet mixte [2] de (V', V) soit homotope à o dans (U', U); si $n = 0$, tout point de V soit extrémité d'un chemin presque continu [2] d'origine b dans (U', U).

Soit (A, B) une paire topologique; soit $b \in B$; on dit que (A, B) est p. n-l. c. en b si l'espace bitopologique associé est p. n-l. c. en b.

[Pour $n = 0$, on retrouve la « presque locale connexion par arcs » [1], [2].]

Théorème 3. — *Soit* (A, B) *une paire homogène* [4]; *soit* $b \in B$. *Si* A *est métrisable, si* B *est dense dans* A, *et si* (A, B) *est p. n-l. c. en b pour tout entier* $n \geqq 0$; *alors l'homomorphisme naturel* $\mu_n(A, B; b) \to \pi_n(A; b)$ *est un isomorphisme pour tout entier* $n \geqq 0$.

Pour établir que certains espaces sont p. n-l. c., on utilisera la

Proposition 2. — *Soit* (p', p) *un morphisme* [2] *d'espaces bitopologiques* $(E', E) \to (B', B)$; *soit* $e \in E$; *soit* $p(e) = b$; *soit* (F'_b, F_b) *l'image réciproque de b par* (p', p). *Si* (p', p) *vérifie en e le relèvement des petits n-cubes* [2] *pour tout entier* $n \geqq 0$, *et si* (F'_b, F_b) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$; *alors il y a équivalence entre* « (E', E) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$ », *et* « (F'_b, F_b) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$ ».

5. Espaces bitopologiques presque contractiles. Exemples.

Définition 7. — On dit qu'un espace bitopologique (E', E) est *presque contractile* sur $e \in E$ s'il existe une application continue $h' : E' \times I \to E'$, telle que : 1° l'application $h : E \times I \to E$, définie par h', est continue sur $E \times [0, 1[$; 2° $h(a, 0) = a$ et $h(a, 1) = e$ pour tout $a \in E$.

Si (E', E) est presque contractile sur e, alors (E', E) est p. n-l. c. en e pour tout $n \geqq 0$, et $\mu_n(E', E; e) = 0$ pour tout $n \geqq 1$; $\mu_0(E', E; e)$ est nul *s'il existe*; cette dernière condition est remplie si (E', E) est presque contractile *sur chacun de ses points.*

Exemple 1. — Sur tout espace de fonctions r-différentiables (r entier $\geqq 1$ ou $r = \infty$) les topologies C^0 et C^r définissent une bitopologie. Soit en particulier $(\mathcal{K}'_n, \mathcal{K}_n)$ le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de la boule fermée B_n qui sont r-tangents à l'identité en tout point du bord; $(\mathcal{K}'_n, \mathcal{K}_n)$ est presque contractile sur son élément neutre (donc sur chacun de ses points).

Exemple 2. — Soit P la demi-boule nord fermée de B_n; soit $(\mathcal{X}'_n, \mathcal{X}_n)$ l'espace bitopologique des r-plongements de P dans B_n qui sont r-tangents à l'identité en tout point de $P \cap S_{n-1}$; $(\mathcal{X}'_n, \mathcal{X}_n)$ est presque contractile sur chacun de ses points; donc, pour tout $f \in \mathcal{X}_n$, $\mu_i(\mathcal{X}'_n, \mathcal{X}_n; f)$ est nul pour tout i; mais d'après [T], II, 4.2.2, $\pi_i(\mathcal{X}_n) = 0$ pour tout i; donc d'après le théorème 1 (²) : $\lambda_i(\mathcal{X}'_n, \mathcal{X}_n; f) = 0$ pour tout i.

Exemple 3. — Si la topologie de E' est *grossière*, (E', E) est presque contractile sur chacun de ses points. Les espaces de jets des espaces de plongements, munis de la bitopologie quotient de la bitopologie (C^0, C^r), sont de ce type.

6. Difféomorphismes et homéomorphismes de la sphère S_3.

Lemme 1. — *Soit* F *une variété à bord compacte de dimension* 3. *Le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de* F *qui sont r-tangents à l'identité en tout point du bord, est p. n-l. c. en e pour tout* $n \geqq 0$.

Démonstration. — C'est vrai lorsque F est un cube (*cf.* exemple 1); on passe de là au cas général par les mêmes étapes qu'en [T], III, 3.2.2. A chaque étape la situation est celle d'une « décomposition régulière » (au sens de [T], II, 5.2.2) d'une variété; aux groupes de difféomorphismes attachés à une telle décomposition on applique la proposition 2; on utilise la propriété des espaces de jets donnée à l'exemple 3.

Lemme 2. — *Soit* $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ *l'espace bitopologique des r-plongements, conservant l'orientation, de l'hémisphère nord fermé de* S_3 *dans* S_3. *Soit* $\mathcal{G}_3$ *le groupe* (*muni de la topologie* C^0) *des homéomorphismes de* S_3 *sur* S_3 *conservant l'orientation. On a pour tout* $i \geqq 0$ *un isomorphisme :*

$$\mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \pi_i(\mathcal{G}_3; e) \qquad (f \text{ désigne l'identité}).$$

Démonstration. — Soit $(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3)$ le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de S_3 conservant l'orientation; la fibration $(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3) \to (\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ vérifie les hypothèses du théorème 2'; sa fibre s'identifie au groupe presque contractile $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ de l'exemple 1; d'où pour tout $i \geqq 0$ un isomorphisme : $\mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \mu_i(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3; e)$. D'après le lemme 1 et le théorème d'approximation (⁵), la paire $(\mathcal{G}_3, \mathcal{H}_3)$ vérifie les hypothèses du théorème 3; d'où pour tout $i \geqq 0$ un isomorphisme : $\mu_i(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3; e) \approx \pi_i(\mathcal{G}_3; e)$.

Lemme 3. — *Soient* $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$, f *et* $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ *comme au lemme* 2 ; *on a*

$$\lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) = 0 \qquad \text{pour } i < 3,$$
$$\lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \pi_{i-3}(\mathcal{K}_3; e) \qquad \text{pour } i \geqq 3.$$

Démonstration. — $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ est presque contractile; donc pour tout i : $\pi_i(\mathcal{K}_3; e) \approx \lambda_i(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3; e)$. Soit Q la partie de B_3 définie par $0 \leqq x_3 \leqq 1/2$; soient X et Y les parties de Q respectivement définies par $x_2 \leqq 1/2$

et $|x_2| \leqq 1/2$; soient Z et T les parties de Y respectivement définies par $x_1 \leqq 1/2$ et $|x_1| \leqq 1/2$. Soit $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$ l'espace défini à l'exemple 2; soient $(\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3)$, $(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3)$, etc., les espaces analogues. Les fibrations

(1) $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3) \to (\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3)$;

(2) $(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3) \to (\mathcal{Y}'_3, \mathcal{Y}_3)$;

(3) $(\mathfrak{Z}'_3, \mathfrak{Z}_3) \to (\mathfrak{C}'_3, \mathfrak{C}_3)$

vérifient les hypothèses du théorème 2′; $(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3)$ et $(\mathfrak{Z}'_3, \mathfrak{Z}_3)$ ont même « type d'homotopie » (au sens des espaces bitopologiques) que $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$, leurs λ_i sont donc nuls; la fibre de (1) a même « type d'homotopie » que $(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3)$; enfin, *en raison du caractère local des* λ_i [*cf.* proposition 1 ([2])] la fibre de (2) [resp. (3)] a ses λ_i isomorphes à ceux de $(\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3)$ [resp. $(\mathcal{Y}'_3, \mathcal{Y}_3)$], et $(\mathfrak{C}'_3, \mathfrak{C}_3)$ a ses λ_i isomorphes à ceux de $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$. Il suffit d'écrire les suites exactes d'homotopie locale de (1), (2) et (3).

THÉORÈME 4. — *Soient $\mathcal{G}_3$ le groupe des homéomorphismes de* S_3 *sur* S_3 *conservant l'orientation, muni de la topologie* C^0; $\mathcal{H}_3$ *le groupe des r-difféomorphismes de* B_3 *r-tangents à l'identité en tout point du bord, muni de la topologie* C^r (r *entier* $\geqq 1$ *ou* $r = \infty$). *On a une suite exacte :*

$$\ldots \to \pi_{i-3}(\mathcal{H}_3) \to \pi_i(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_i(\mathcal{G}_3) \to \pi_{i-4}(\mathcal{H}_3) \to \ldots \to \pi_0(\mathcal{H}_3) \to \pi_3(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_3(\mathcal{G}_3)$$
$$\to 0 \to \pi_2(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_2(\mathcal{G}_3) \to 0 \to \pi_1(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_1(\mathcal{G}_3) \to 0 \to \pi_0(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_0(\mathcal{G}_3) \to 0.$$

[Donc $\pi_0(\mathcal{G}_3) = 0$ (résultat connu); $\pi_1(\mathcal{G}_3) \approx Z_2$; $\pi_2(\mathcal{G}_3) = 0$; $\pi_3(\mathcal{G}_3)$ est isomorphe à un quotient de $Z + Z$.]

Démonstration. — Soient $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ et f comme au lemme 2; le théorème 1 donne une suite exacte :

$$\ldots \to \lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \pi_i(\mathcal{C}_3; f) \to \mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \lambda_{i-1}(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \ldots$$
$$\to \lambda_0(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \pi_0(\mathcal{C}_3; f) \to \mu_0(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to 0.$$

D'après [T], II, 5.1.5, $\pi_i(\mathcal{C}_3; f)$ est isomorphe à $\pi_i(\mathrm{SO}(4))$ pour tout i; il suffit donc d'appliquer les lemmes 2 et 3.

Remarques sur le théorème 4. — S. Smale a conjecturé que $\pi_i(\mathcal{H}_3) = 0$ pour tout i, et nous avons montré dans [T] que, si cette conjecture est exacte, alors l'homomorphisme : $\pi_i(\mathrm{SO}(4)) \to \pi_i(\mathcal{G}_3)$ est un isomorphisme pour tout i. Le théorème 4 prouve l'équivalence des deux conjectures.

Une autre conséquence du théorème 4 est que, *si l'on peut montrer que* $\pi_0(\mathcal{H}_3) = 0$, *on aura résolu le problème de la classification des fibrés de base* S_4 *et de fibre* S_3 (de groupe structural $\mathcal{G}_3$).

On sait depuis J. Milnor que, pour $n \geqq 6$, certains groupes $\pi_i(\mathcal{H}_n)$ sont $\neq 0$; on peut donc s'attendre à ce que, pour $n \geqq 6$, l'homomorphisme $\pi_i(\mathrm{SO}(n+1)) \to \pi_i(\mathcal{G}_n)$ *ne soit pas toujours un isomorphisme.*

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) *Cf.* J. CERF, *Topologie de certains espaces de plongements*, à paraître au *Bulletin de la Société mathématique de France*, 1961; cité [T] dans la suite.

([2]) *Cf.* J. CERF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4093.

([3]) Autrement dit : pour tout sous-espace bitopologique (U′, U) de (B′, B) tel que V′ soit un voisinage de b dans B′.

([4]) Ce qui signifie qu'il existe une paire de groupes (G, H) et un sous-groupe G_0 de G tels que $A = G/G_0$ et $B = H/G_0 \cap H$; *cf.* [T], III, 2.1.1.

([5]) *Cf.* [T], III, 3.1.3.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les représentations intégrales à l'aide des points extrémaux dans un ensemble compact convexe métrisable.* Note (*) de M. **Michel Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

G. Choquet (1) a montré le premier que tout point d'un tel ensemble est le barycentre d'au moins une mesure positive, de masse 1, portée par les points extrémaux. La démonstration, déjà allégée par E. Bishop et K. de Leeuw (2), peut se faire, de façon plus rapide et plus directe, par la méthode exposée ci-dessous.

Notations. — *a.* X, ensemble compact convexe dans un espace vectoriel E sur **R**, muni d'une topologie séparée localement convexe; Z, ensemble des points extrémaux de X; *b.* $\mathcal{M}$, ensemble des mesures de Radon $>$ o sur X, de masse 1; $\varphi(\mu)$, barycentre d'une mesure $\mu \in \mathcal{M}$; *c.* G, ensemble des fonctions $\in C(X, \mathbf{R})$ et convexes sur X; A, partie de G formée des restrictions à X des fonctions affines continues sur E; *d.* K_c graphe, dans $E \times \mathbf{R}$, d'une fonction $c \in C(X, \mathbf{R})$; X_c, enveloppe fermée convexe de K_c dans $E \times \mathbf{R}$, c'est-à-dire intersection des demi-espaces fermés de $E \times \mathbf{R}$ qui contiennent K_c, ou encore :

$$X_c = \{ (x, y) \mid x \in X,\ \alpha_c(x) \leqq y \leqq \beta_c(x) \},$$

avec

$$\alpha_c = \sup_{\substack{a \leqq c \\ a \in A}} a, \qquad \beta_c = \inf_{\substack{b \geqq c \\ b \in A}} b.$$

Proposition 1. — X_c *est l'image de* $\mathcal{M}$ *par l'application*

$$\mu \to \left(\varphi(\mu), \int c\, d\mu \right).$$

Étant donné $\mu \in \mathcal{M}$: $x_0 = \varphi(\mu) \in X$, et $\alpha_c(x_0) \leqq \int c\, d\mu \leqq \beta_c(x_0)$ puisque $a(x_0) = \int a\, d\mu \leqq \int c\, d\mu \leqq \int b\, d\mu = b(x_0)$ pour toute $a \in A$ telle que $a \leqq c$ et toute $b \in A$ telle que $b \geqq c$.

Inversement, étant donné $(x_0, y_0) \in X_c$: d'après le théorème de Krein et Milman, (x_0, y_0) est le barycentre d'une mesure $\mu_1 >$ o sur X_c, de masse 1, portée par K_c; si μ est la projection de μ_1 sur X, on a

$$x_0 = \int x\, d\mu_1(x, y) = \int x\, d\mu(x) = \varphi(\mu)$$

et

$$y_0 = \int y\, d\mu_1(x, y) = \int c(x)\, d\mu_1(x, y) = \int c\, d\mu.$$

Corollaire. — *Pour qu'un point* $x \in X$ *soit extrémal, il faut et il suffit que* $c(x) = \alpha_c(x) = \beta_c(x)$ *pour toute* $c \in C(X, \mathbf{R})$.

En effet, pour que x soit extrémal, il faut et il suffit que la seule mesure $\in \mathcal{M}$ et de barycentre x soit celle dont le support est réduit au point x.

Proposition 2. — *La métrisabilité de* X *équivaut à l'existence d'une fonction* $\in C(X, \mathbf{R})$ *et strictement convexe sur* X.

D'après le théorème de Stone, les différences de deux fonctions $\in G$ sont denses dans $C(X, \mathbf{R})$ (muni de la topologie de la convergence uniforme sur X); d'autre part, la métrisabilité de X entraîne l'existence d'un ensemble dénombrable $\subset C(X, \mathbf{R})$ et total dans $C(X, \mathbf{R})$, donc aussi d'un ensemble dénombrable $\{g_n\} \subset G$ et total dans $C(X, \mathbf{R})$. Si $n \geqq 1$ et chaque $g_n \not\equiv 0$,

$$h = \sum_n \frac{1}{n^2 \sup |g_n|} g_n \in G$$

et de plus h est strictement convexe sur X : si en effet

$$x = tx_0 + (1-t)x_1, \quad \text{avec} \quad x_0 \quad \text{et} \quad x_1 \in X, \quad x_0 \neq x_1, \quad 0 < t < 1,$$

alors $h(x) = t\,h(x_0) + (1-t)\,h(x_1)$ entraînerait la même relation pour chaque g_n, donc aussi pour chaque $c \in C(X, \mathbf{R})$.

Réciproquement, si $h \in C(X, \mathbf{R})$ est strictement convexe sur X, en posant

$$\omega(x, y) = \frac{1}{2}[h(x) + h(y)] - h\left(\frac{x+y}{2}\right),$$

on peut trouver un ensemble dénombrable $\{y_p\} \subset X$ tel que les ouverts $\{x \in X \mid \omega(x, y_p) < 1/q\}$ forment une base de la topologie de X.

Proposition 3. — *Étant donné un point* $x_0 \in X$, *et une fonction* $h \in C(X, \mathbf{R})$ *et strictement convexe sur* X : *toute mesure* $\lambda \in \mathcal{M}$, *telle que* $\varphi(\lambda) = x_0$ *et* $\int h\, d\lambda = \beta_h(x_0)$, *est portée par* Z.

Pour une telle λ, on a en effet

$$\int h\, d\lambda = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} b(x_0) = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} \int b\, d\lambda = \inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} \int g\, d\lambda = \int \left(\inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g \right) d\lambda;$$

λ est donc portée par l'ensemble des points de X où $h = \inf\limits_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g$, et il reste à montrer que cet ensemble est Z.

En effet, x extrémal entraîne (corollaire de la proposition 1) :

$$h(x) = \beta_h(x) = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} b(x) = \inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g(x);$$

d'autre part, x non extrémal entraîne :

$$x = tx_0 + (1-t)x_1 \quad \text{avec} \quad x_0 \quad \text{et} \quad x_1 \in X, \quad x_0 \neq x_1, \quad 0 < t < 1,$$

donc

$$\inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g(x) \geqq t\,h(x_0) + (1-t)\,h(x_1) > h(x).$$

Théorème. — *Si* X *est métrisable* : 1° *chaque point* $x \in X$ *est le barycentre d'au moins une mesure* $\lambda_x \in \mathcal{M}$, *portée par* Z; 2° *cette mesure* λ_x *peut être*

choisie de telle manière que l'application $x \to \lambda_x$ de X *dans* $\mathfrak{M}$ (*muni de la topologie faible*) *soit universellement mesurable.*

1° est démontré par les propositions 1, 2 et 3, sans emploi du théorème des sections boréliennes.

2° Étant donné une fonction $h \in C(X, \mathbf{R})$ et strictement convexe sur X (proposition 2), $\mu \to \left(\varphi(\mu), \int h\, d\mu\right)$ est une application continue de $\mathfrak{M}$ sur X_h (proposition 1). $\mathfrak{M}$ étant compact et métrisable, il existe une application universellement mesurable $(x, y) \to \mu_{x,y}$ de X_h dans $\mathfrak{M}$, telle que $\varphi(\mu_{x,y}) = x$ et $\int h\, d\mu_{x,y} = y$ pour tout point $(x, y) \in X_h$: $\lambda_x = \mu_{x,\beta_h(x)}$ répond alors à la question (proposition 3).

Proposition 4. — X *n'étant plus supposé métrisable : si une mesure* $\lambda \in \mathfrak{M}$ *est portée par* Z (*i. e. :* X — Z λ-*négligeable*), *alors les conditions* $\lambda' \in \mathfrak{M}$, $\int g\, d\lambda' \geqq \int g\, d\lambda$ *pour toute* $g \in G$, *entraînent* $\lambda' = \lambda$ ([3]).

En effet, pour une telle λ', et pour toute $c \in C(X, \mathbf{R})$, on a

$$\int c\, d\lambda' \geqq \sup_{\substack{g \leqq c \\ g \in G}} \int g\, d\lambda' \geqq \sup_{\substack{g \leqq c \\ g \in G}} \int g\, d\lambda = \int \Big(\sup_{\substack{g \leqq c \\ g \in G}} g\Big)\, d\lambda \geqq \int \alpha_c\, d\lambda = \int c\, d\lambda$$

(corollaire de la proposition 1).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) G. Choquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 699, et *Séminaire Bourbaki*, décembre 1956.

([2]) E. Bishop et K. de Leeuw, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 305; exposé plus accessible par G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 10, 1960, p. 333.

([3]) Réponse à une question posée par G. Choquet dans l'article cité en ([2]).

(42, *rue Aristide-Briand, Vandœuvre-lès-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une formule asymptotique.* Note (*) de M. **Vladimir Krysicki**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Dans mon travail : *Théorème limite sur les termes d'ordre supérieur dans le problème de Bayes* (1), j'ai obtenu entre autres l'estimation suivante de la densité de la probabilité *a posteriori* :

$$(1)\quad \mathrm{P}\left(p_0+t\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right) = \sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\,\frac{f(p_0)+f'(p_0)\sqrt{2p_0q_0}\,\dfrac{t}{\sqrt{n}}+p_0q_0f''\left(p_0+\theta t\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)\dfrac{t^2}{n}}{f(p_0)+\mathrm{O}(n^{-2\omega})} \times \exp\left[-t^2+a\frac{t^3}{\sqrt{n}}+b\frac{t^4}{n}+\mathrm{A}_n(t)\frac{t^5}{n^{\frac{3}{2}}}\right],$$

où $f(p)$ est la densité de la probabilité *a priori*, $0<\theta<1$, $1/3<\omega<1/2$, $\mathrm{O}(n^{-2\omega})$ tend vers zéro avec $n^{-2\omega}$,

$$(2)\quad a=\frac{2\sqrt{2}\,(q_0-p_0)}{3\sqrt{p_0q_0}},\qquad b=-\frac{p_0^3+q_0^3}{p_0q_0},$$

$$(3)\quad \mathrm{A}_n(t)=\frac{1}{5}\left(\frac{\theta_1}{p_0^4}-\frac{\theta_2}{q_0^4}\right)\left\{\begin{array}{l} 0<\theta_1<\dfrac{1}{1-\sqrt{\dfrac{2q_0}{p_0}}\dfrac{t}{\sqrt{n}}},\\ 0<\theta_2<\dfrac{1}{1-\sqrt{\dfrac{2p_0}{q_0}}\dfrac{t}{\sqrt{n}}},\end{array}\right.\qquad \left|\frac{t}{\sqrt{n}}\right|<\min\left(\sqrt{\frac{p_0}{2q_0}},\sqrt{\frac{q_0}{2p_0}}\right)$$

partant des hypothèses suivantes :

(α) le rapport d'un nombre α des épreuves identiques et indépendantes avec une probabilité constante mais inconnue p à leur nombre total conserve une valeur constante p_0, quand le nombre des épreuves n croit indéfiniment

$$(4)\quad p_0=\frac{\alpha}{n},\qquad p_0\neq 0,\qquad p_0\neq 1;$$

(β) la fonction $f(p)$ a une seconde dérivée bornée dans un certain voisinage du point p_0;

$$(\gamma)\quad t=\frac{p-p_0}{\sqrt{2p_0q_0}}\sqrt{n}$$

conserve une valeur quelconque mais finie lorsque $n\to\infty$.

Alors à partir de la formule (1) nous obtenons la formule limite

$$(\mathrm{A})\quad \lim_{n\to\infty}\frac{\mathrm{P}\left(p_0+t\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{n}}=\frac{1}{\sqrt{2\pi p_0q_0}}e^{-t^2}$$

qui est vraie pour chaque valeur t satisfaisant à l'inégalité

(5) $$|t| \leqq T < +\infty \quad \text{pour un T positif.}$$

Il paraît pourtant, que la limitation de t par l'inégalité (5) n'est pas nécessaire. Le but de ce travail est de remplacer la condition (5) par une condition nouvelle permettant la croissance de $|t|$ vers $+\infty$ quand $n \to \infty$ (²) et la déduction des nouvelles formules limites dépendante de la vitesse de la croissance de $|t|$ vers l'infini en comparaison avec la croissance de n (³).

Théorème. — *Si les conditions suivantes sont remplies : 1° (α), (β); 2° $t_n = o(\sqrt{n})$; 3° s'il existe $\lim_{n\to\infty} (t_n^3/\sqrt{n})$ (fini ou infini) quand $p_0 \neq 1/2$, et s'il existe $\lim_{n\to\infty} (t_n^4/n)$ quand $p_0 = 1/2$, alors*

(I) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\dfrac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \begin{cases} \exp\left(a \lim\limits_{n\to\infty} \dfrac{t_n^3}{\sqrt{n}}\right) & \text{pour } p_0 \neq \dfrac{1}{2}, \\ \exp\left(-\lim\limits_{n\to\infty} \dfrac{t_n^4}{n}\right) & \text{pour } p_0 = \dfrac{1}{2}. \end{cases}$$

De la formule (1) nous obtenons immédiatement

$$\frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\dfrac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = C_n(t_n)\exp\left(a\frac{t_n^3}{\sqrt{n}} + b\frac{t_n^4}{n} + \frac{A_n(t_n)\,t_n^5}{n^{\frac{3}{2}}}\right),$$

où $\lim_{n\to\infty} C_n(t_n) = 1$ quand $t_n = o(\sqrt{n})$. En tenant compte de la formule (2) et vu que la fonction $A_n(t_n)$ est bornée, notre thèse résulte des conditions 3°.

De (1) nous pouvons obtenir les diverses formules asymptotiques.

1. $p_0 \neq 1/2$. — 1° Si $|t_n| \to \infty$ avec n de manière que $t_n^3/\sqrt{n} \to 0$, alors

(A) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\dfrac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = 1.$$

2° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t_n^3/\sqrt{n} \to \tau \neq 0$.

(B) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\dfrac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \exp\left[\frac{2\sqrt{2}(1-2p_0)}{3\sqrt{p_0q_0}}\tau^3\right] \neq 1.$$

3° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $|t_n^3|/\sqrt{n} \to \infty$, nous obtenons comme limite $+\infty$ (formule C) si dans le cas $p_0 < 1/2$ pour n suffisamment grand, p tendant vers p_0 reste plus grand que p_0, ou dans le cas $p_0 > 1/2$ quand $p \to p_0 - 0$. Si alors $p_0 > 1/2$ et $p \to p_0 + 0$ ou si $p_0 < 1/2$ et $p \to p_0 - 0$ nous obtenons la limite égale à 0 [formule (D)].

2. $p_0 = 1/2$. — Alors de la formule (2) résulte $a = 0$, $b = -1$.

4° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t = o(n^{1/4})$ il est facile de voir que nous obtenons maintenant la formule limite (B).

5° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t/\sqrt[4]{n} \to \alpha \neq 0$

$$\text{(E)} \qquad \lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \exp(-\alpha^4).$$

6° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t^4/n \to \infty$ alors dans ce cas nous obtenons la formule (D).

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) W. Krysicki, *The limit theorem on terms of higher order on Bayes problem* (*Prace matematyczne*, 1, n° 1, 1955) (en polonais, résumé en russe et en anglais), p. 93-112.

(2) Comparez l'élargissement analogue des considérations dans le cas du problème de Bernoulli.

(3) M. Fréchet, *Généralités sur les probabilités. Variables aléatoires*, 1937, p. 89-96.

(4) *Zpràvy o společnem* 3 *Sjezdu matematiků československych a* 7 *Sjezdu matematiků polskych*, Praha, 1949, p. 288-291.

MÉCANIQUE. — *Sur les conditions de stabilité; applications.* Note (*) de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suite à une Note antérieure ([1]). — 1. Rappel de procédés d'abaissement du degré. — 2. Rappel de procédés d'abaissement de plusieurs unités. — 3. Application au degré 6 des résultats de la Note ([1]) : usage direct de l'abaque de L. Couffignal. — 4. Cas du degré 8 : abaque glissant (en collaboration avec R. de Possel). — 5. Cas du degré 10; formules d'abaissement.

1. Utilisons les notations et définitions d'une Note antérieure ([1]). Pour exprimer que h et g forment un couple positif de polynomes (on désigne toujours par m et m' les degrés de h et g, avec $m - m' = 0$ ou 1, $m + m' = n - 1$; on prendra ici $n \geqq 2$), il est loisible ([2]) de remplacer g par son reste de division par h (distinct de g si n est impair), en ajoutant que le quotient entier (constant) est $\geqq 0$, ou encore de remplacer h par h_1 (distinct de h si n est pair) tel que $h_1(u)$ soit le reste de division du polynome $h(u)$ (à une indéterminée u) par $u\,g(u)$, et d'ajouter là aussi que le quotient entier (constant) est $\geqq 0$. On peut ainsi toujours abaisser le degré n du polynome

$$f(z) = h(z^2) + z\,g(z^2) = \sum a_i z^{n-i}$$

d'une unité (cela n'a d'intérêt que pour $n > 2$).

Posons $\bar{h}(u) = u^m h(u^{-1})$, $\bar{g}(u) = u^{m'} g(u^{-1})$. Les polynomes $\bar{h}$, $\bar{g}$ si n est pair, $\bar{g}$, $\bar{h}$ si n est impair, forment évidemment un couple positif en même temps que h, g. En leur appliquant ce qui précède, on a un second procédé d'abaissement du degré.

2. Ces deux procédés ont été assez souvent employés. Le premier, notamment, répété, conduit à écrire le tableau de Routh, formé par les coefficients des polynomes successifs ([3]), et qui est étroitement lié à la matrice de Hurwitz [définie comme celle du n° 5 de la Note ([1]), mais avec n lignes et n colonnes] et à ses mineurs ([4]).

Signalons en particulier le procédé suivant ([5]) pour abaisser de deux unités le degré pair $n = 2m > 2$: on retranche de $h(u)$ le produit de $g(u)$ par $(a_0/a_1)\,u + (a_n/a_{n-1})$; soit $u\,h_2(u)$ la différence obtenue; alors, pour que h, g forment un couple positif de polynomes, il faut et il suffit qu'il en soit ainsi de g, h_2, et que a_0 et a_n aient le signe de a_1. Pour $n = 4$, cela conduit simplement à écrire que a_0, a_1, a_3, a_4 et Δ ont même signe ([6]).

3. Pour $n = 6$, au lieu d'abaisser le degré, appliquons les résultats du n° 4 de la Note ([1]), en tenant compte, pour diminuer le nombre de paramètres (dont dépend h), de ce qu'il y a homogénéité par rapport à h aussi bien que par rapport à g, et de ce que la question n'est pas essentiellement modifiée quand on multiplie la variable u par une constante > 0 dans $h(u)$ et $g(u)$, ce qui permet en outre de borner simplement le domaine

de stabilité. Nous posons donc $\lambda = a_2/a_0$, $h(\lambda u) = a_0\lambda^3\hat{h}(u)$, $g(\lambda u) = a_1\lambda^2\hat{g}(u)$, avec

$$\hat{h}(u) = u^3 + u^2 + \sigma u + \tau = (u - \rho_1)(u - \rho_2)(u - \rho_3)$$

et

$$\hat{g}(u) = u^2 + ru + s = (u - \rho'_1)(u - \rho'_2).$$

Nous considérons $\hat{g}$ comme un point de coordonnées cartésiennes r, s dans un plan. Si $\hat{h}$ est donné, avec $0 > \rho_1 > \rho_2 > \rho_3$, le domaine de stabilité est l'intérieur du triangle de sommets $\hat{g}_1$, $\hat{g}_2$, $\hat{g}_3$ tels que $\hat{g}_i(u) = \hat{h}(u)/(u - \rho_i)$: ainsi s'expriment les conditions $\rho_1 > \rho'_1 > \rho_2 > \rho'_2 > \rho_3$.

Les coordonnées ξ, η d'un quelconque des trois sommets sont liées à σ et τ par les relations

(*a*) $$\eta + \xi(1 - \xi) = \sigma;$$

(*b*) $$\eta(1 - \xi) = \tau.$$

Ces trois points constituent l'intersection à distance finie de la parabole et de l'hyperbole représentées par les équations (*a*) et (*b*), et qui ont une direction asymptotique commune fixe. Ils décrivent, quand varient σ et τ, le domaine borné :

(D) $$0 < \xi < 1, \qquad 0 < 4\eta < \xi^2,$$

dans lequel sont donc inclus le domaine de stabilité et sa frontière. Il suffira donc de ne considérer des coniques (*a*), (*b*) que leur intersection avec le domaine (D).

Avec d'autres notations, L. Couffignal [7], en vue de traiter le cas du degré 8 (qu'il ramène d'abord au degré 6, sans le dire explicitement), a construit un abaque avec des courbes (*a*) et (*b*) correspondant à des suites de valeurs rapprochées de σ et de τ. L'usage direct de cet abaque pour $n = 6$ est évident d'après ce qui précède.

4. Pour $n = 8$, posons de même :

$$\lambda = \frac{a_2}{a_0}, \qquad h(\lambda u) = a_0\lambda^4\hat{h}(u), \qquad g(\lambda u) = a_1\lambda^3\hat{g}(u),$$

avec

$$\hat{h}(u) = u^4 + u^3 + \sigma u^2 + \tau u + \varkappa, \qquad \hat{g}(u) = u^3 + ru^2 + su + t.$$

On considère $\hat{g}$ comme un point de coordonnées cartésiennes r, s, t dans un espace à trois dimensions. Si $\hat{h}$ est donné (de sorte qu'il ait toutes ses racines simples et strictement négatives), $\hat{g}$ doit être dans le domaine de stabilité correspondant, qui est l'intérieur du tétraèdre de sommets $\hat{g}_1$, $\hat{g}_2$, $\hat{g}_3$, $\hat{g}_4$, définis par $\hat{g}_i(u) = \hat{h}(u)/(u - \rho_i)$, les ρ_i étant les racines de $\hat{h}$.

Les coordonnées ξ, η, ζ d'un quelconque des quatre sommets sont liées à σ, τ, $\varkappa$ par les relations

(*a*) $$\eta + \xi(1 - \xi) = \sigma,$$

(*b*) $$\zeta + \eta(1 - \xi) = \tau,$$

(*c*) $$\zeta(1 - \xi) = \varkappa.$$

L'équation (b) peut être remplacée par

$$(b') \qquad (\zeta - \tau) - \xi(1 - \xi)^2 + \sigma(1 - \xi) = 0,$$

équation où ζ et τ n'interviennent que par la différence $\zeta' = \zeta - \tau$, ce qui a donné à R. de Possel l'idée ([8]) d'un abaque (coordonnées ξ, ζ') comportant la série des courbes (b') pour diverses valeurs de σ, et *glissant* (ξ étant invariant) sur un abaque fixe comportant une série de courbes (c) et (pour avoir η par lignes de rappel) une série de courbes (a), ou même une seule d'après l'équation $(\eta - \sigma) + \xi(1 - \xi) = 0$. La géométrie de Monge permet ensuite de trouver quels sont les points intérieurs au tétraèdre. Quand σ, τ, $\varkappa$ varient, le point ξ, η, ζ reste dans un domaine borné; on a notamment $0 < \xi < 1$, $0 < 3\eta < \xi^2$, $0 < 9\zeta < \xi\eta$ (ces inégalités ne définissent toutefois pas complètement le domaine).

5. Peut-on de même sans trop de complication, pour $n = 10$, utiliser la géométrie descriptive de l'espace à quatre dimensions ? Il s'agirait de résoudre un système d'équations (aux inconnues ξ, η, ζ, θ, avec les paramètres σ, τ, $\varkappa$, ω) ayant cinq solutions, à savoir

$$\eta + \xi(1 - \xi) = \sigma, \qquad \zeta + \eta(1 - \xi) = \tau, \qquad \theta + \zeta(1 - \xi) = \varkappa, \qquad \theta(1 - \xi) = \omega.$$

En tout cas on peut se ramener au degré 8 par le procédé indiqué au n° 2, à savoir, retrancher de

$$h(u) = a_0 u^5 + a_2 u^4 + a_4 u^3 + a_6 u^2 + a_8 u + a_{10}$$

le produit de

$$g(u) = a_1 u^4 + a_3 u^3 + a_5 u^2 + a_7 u + a_9 \qquad \text{par} \quad \frac{a_0}{a_1} u + \frac{a_{10}}{a_9},$$

ce qui donne la différence $u\, h_2(u)$, avec

$$h_2(u) = b_2 u^3 + b_4 u^2 + b_6 u + b_8, \qquad b_2 = a_2 - \frac{a_0 a_3}{a_1} - \frac{a_1 a_{10}}{a_9},$$

$$b_4 = a_4 - \frac{a_0 a_5}{a_1} - \frac{a_3 a_{10}}{a_9}, \qquad b_6 = a_6 - \frac{a_0 a_7}{a_9} - \frac{a_5 a_{10}}{a_9}, \qquad b_8 = a_8 - \frac{a_0 a_9}{a_1} - \frac{a_7 a_{10}}{a_9}.$$

Il reste alors à traiter, par le procédé du n° 4 ou autrement, le polynome de degré 8 :

$$g(z^2) + z\, h_2(z^2) = a_1 z^8 + b_2 z^7 + a_3 z^6 + b_4 z^5 + a_5 z^4 + b_6 z^3 + a_7 z^2 + b_8 z + a_9.$$

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. MEYNIEUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 56.

(2) *Cf.* GANTMACHER [renvoi (2) de la Note (1)], p. 203.

(3) *Ibid.*, p. 158.

(4) *Ibid.*, p. 168-170, ou L. COUFFIGNAL [renvoi (8) de la Note (1)], ou H. CREMER, *Z. angew. Math. und Mech.*, 25-27, 1947, p. 160-161.

(5) W. J. DUNCAN, *Quart. J. Mech. and appl. Math.*, 8, 1955, p. 30-37. On trouve dans Couffignal (4) un calcul équivalent pour $n = 8$.

(6) *Cf.* renvoi (3) de la Note (1), p. 196.

(7) *Cf.* renvoi (8) de la Note (1), p. 204-205 : supprimer la dernière ligne (échelle de σ) qui est fausse.

(8) Qu'il a bien voulu me communiquer oralement.

(*Institut Blaise Pascal, bâtiment H. Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Ondes sonores produites par le vol d'un avion en atmosphère non homogène, sans vent.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Les notations sont celles d'une Note précédente ([1]) à laquelle il sera fait allusion sous le symbole (I). Soit $\Gamma(\mathfrak{X}, \mathfrak{M})$ le carré de la distance géodésique entre les événements $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{M}$ selon la métrique (I,9); la paramétrix de M. Riesz, utilisée pour représenter les perturbations de pression selon (I.11), est

$$(1)\qquad \mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{X};\mathfrak{M})=(2\pi.2^{2\lambda}\lambda!)^{-1}\left\{\sum_{k=0}^{1}[(\lambda+k-1)!]^{-1}\Phi_k\Gamma^{-1+\lambda+k}+(\lambda!)^{-1}\mathrm{H}_1\right\}.$$

Comme l'a montré Hadamard ([2]), Φ_0 s'explicite

$$(2)\qquad \Phi_0(\mathfrak{X};\mathfrak{M})=(s_{\mathfrak{X}}-s_{\mathfrak{M}})^2\mathcal{C}^{\frac{1}{2}}(\mathfrak{X};\mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{X})g(\mathfrak{M})|^{-\frac{1}{4}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\int_{\mathfrak{X}}^{\mathfrak{M}}(\mathfrak{A}, d\mathfrak{A})\right\},$$

l'intégrale étant évaluée le long de la géodésique joignant $\mathfrak{X}$ à $\mathfrak{M}$, courbe intégrale du système différentiel

$$(3)\qquad \frac{dx^\alpha}{ds}=g^{\alpha\beta}p_\beta,\qquad \frac{dp_\alpha}{ds}=-\frac{1}{2}\frac{\partial g_{\beta\gamma}}{\partial x^\alpha}\frac{dx^\beta}{ds}\frac{dx^\gamma}{ds},$$

et l'on a

$$(4)\qquad \mathcal{C}(\mathfrak{X};\mathfrak{M})=\left(\frac{dp_{\mathfrak{X}}}{d\tau_{\mathfrak{M}}}\right)_{\mathfrak{X}\text{ fixé}}=\left(\frac{dp_{\mathfrak{M}}}{d\tau_{\mathfrak{X}}}\right)_{\mathfrak{M}\text{ fixé}},$$

dp étant l'élément de volume de l'espace des p_α et $d\tau$ celui de l'espace des x^α. La fonction $\Phi_1(\mathfrak{X};\mathfrak{M})$ s'explicite également :

$$(5)\qquad 4(s_{\mathfrak{M}}-s_{\mathfrak{X}})\Phi_0^{-1}\Phi_1=\int_{\mathfrak{X}}^{\mathfrak{M}}\Phi_0^{-1}(\mathfrak{X};\mathfrak{A})\mathcal{L}_{\mathfrak{A}}[\Phi_0(\mathfrak{X};\mathfrak{A})]\,ds_{\mathfrak{A}};$$

enfin la fonction $\mathrm{H}_1(\mathfrak{X};\mathfrak{M})$, qui est $\mathrm{O}(\Gamma)$ au voisinage de $\Gamma=0$, est solution de l'équation intégrale suivante (d'un type très analogue à l'équation de Volterra) :

$$(6)\qquad \mathrm{H}_1(\mathfrak{X};\mathfrak{M})+\frac{1}{2\pi}\iiiint \mathrm{H}_1(\mathfrak{X};\mathfrak{A})\,\mathcal{K}(\mathfrak{A};\mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{A})|^{\frac{1}{2}}\,d\mathfrak{A}=\mathcal{A}(\mathfrak{X};\mathfrak{M}),$$

l'intégrale étant étendue à la partie commune à l'intérieur du conoïde caractéristique direct de sommet $\mathfrak{X}$ et à l'intérieur du conoïde caractéristique rétrograde de sommet $\mathfrak{M}$. Le noyau $\mathcal{K}$ et le second membre $\mathcal{A}$ sont donnés par

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned}&\mathcal{K}(\mathfrak{A};\mathfrak{M})=\mathcal{L}^{\star}_{\mathfrak{A}}[\Phi_1(\mathfrak{A};\mathfrak{M})],\\&\mathcal{A}(\mathfrak{X};\mathfrak{M})=-\operatorname*{Prol}_{\lambda=0}\iiiint\mathcal{L}_{\mathfrak{A}}[\Phi_1(\mathfrak{X};\mathfrak{A})]\,\mathrm{G}^{(\lambda)}(\mathfrak{A};\mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{A})|^{\frac{1}{2}}\,d\mathfrak{A},\\&\mathrm{G}^{(\lambda)}(\mathfrak{A};\mathfrak{M})=\sum_{k=0}^{1}[2\pi.2^{2\lambda}\lambda!(\lambda+k-1)!]^{-1}\Phi_k(\mathfrak{A};\mathfrak{M})\,\Gamma^{-1+\lambda+k}(\mathfrak{A};\mathfrak{M}),\end{aligned}\right.$$

$\mathcal{L}^{\star}\equiv(\square,\square)-(\mathfrak{A},\square)-(\square,\mathfrak{A})$ étant l'opérateur adjoint de $\mathcal{L}$.

2. La formule (I.11) est appliquée avec les données (I.5). Il reste à effectuer l'opération de prolongement analytique en λ. Pour cela on distingue les termes provenant de $\rho_0 a_0^2 \mathfrak{T}$ de ceux qui proviennent de Π. Parmi les premiers on sépare les effets du fuselage de ceux de l'aile et aussi les effets d'épaisseur des effets de portance. On écrit

$$(8) \qquad \overline{p} = \overline{p}^{(A)} + \overline{p}^{(F)} + \overline{p}^{(\Pi)},$$

et après avoir effectué le prolongement analytique évoqué, il vient

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{p}^{(A)} &= \frac{1}{2\pi} \iint_{(\mathcal{A})} d\mathbf{Q}_A \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \left\{ \frac{\Phi_0 (M_\tau^{(A)} - \mathbf{U}_0^{(A)}.\boldsymbol{\nabla}_{Q_A} M^{(A)}) - \varpi^{(A)} \mathbf{N}.\boldsymbol{\nabla} \Phi_0 + \Phi_1 \mathbf{N}.\boldsymbol{\nabla}\Gamma)}{|\Gamma_\tau|} \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \frac{(\Phi_0 \varpi^{(A)})_\tau \mathbf{N}.\boldsymbol{\nabla}\Gamma}{|\Gamma_\tau|\Gamma_\tau} - \varpi^{(A)} \Phi_0 (|\Gamma_\tau|^{-1})_n \right\}_i \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \iint_{(\mathcal{A})} d\mathbf{Q}_A \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \{ (\Phi_1 + H_1)(M_\tau^{(A)} - \mathbf{U}_0^{(A)}.\boldsymbol{\nabla}_{Q_A} M^{(A)}) - \varpi^{(A)} \mathbf{N}.\boldsymbol{\nabla}(\Phi_1 + H_1) \} d\tau, \\ \overline{p}^{(F)} &= \frac{1}{2\pi} \int_{(F)} d\mathbf{Q}_F \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \{ \quad \}_i^{(F)} + \frac{1}{2\pi} \int_{(F)} d\mathbf{Q}_F \int \rho_0 a_0^{-1} \{ \quad \}^{(F)} d\tau, \\ \overline{p}^{(\Pi)} &= \frac{1}{2\pi} \iiint d\mathfrak{X} \sum_i \frac{\Pi \Phi_0 \sqrt{|g|}}{\Gamma_\tau} + \frac{1}{2\pi} \iiint d\mathfrak{X} \int \Pi (\Phi_1 + H_1) \sqrt{|g|}\, d\tau. \end{aligned} \right.$$

Le système de notations utilisé est le suivant. En premier lieu, $\{ \quad \}^{(F)}$ dans (9 *b*) indique qu'il faut transcrire le $\{ \quad \}$ correspondant de (9 *a*) en remplaçant l'indice supérieur (A) par (F). La sommation en i est à étendre à toutes les racines τ_i de l'équation $\Gamma(\mathbf{Q}, \tau_i; \mathfrak{M}) = 0$ avec $\tau_i < t$ alors que l'intégrale en τ est étendue aux intervalles qui rendent $\Gamma > 0$ et pour lesquels $\tau < t$. La notation avec un τ en indice inférieur désigne une dérivation par rapport à τ avec $\mathbf{Q}_A$, $\mathbf{Q}_F$ ou $\mathbf{P}$ fixé; de même le n en indice inférieur indique une dérivation totale dans la direction normale à l'aile ou à l'axe du fuselage (plus précisément la direction du vecteur $\boldsymbol{\varpi}^{(F)}$) en maintenant $\Gamma = 0$.

Les intégrales doivent être évaluées en partie finie chaque fois qu'il est nécessaire.

3. Les formules (9) contiennent, comme cas particulier, les diverses formules de la théorie linéaire. Ainsi, pour le vol supersonique à vitesse constante, en atmosphère homogène, d'une aile indéformable, $\Phi_0 = 1$, $\Phi_1 = H_1 = M_\tau^{(A)} = \varpi_\tau^{(A)} = 0$ et $|\Gamma_\tau| = 2\, a_0^{-1}$ R, R désignant la distance hyperbolique $R = \sqrt{x^2 - \beta^2 r^2}$, de sorte que

$$(10) \qquad \overline{p} = \frac{1}{2\pi} \rho_0 U_0^2 \iint_{(A)} \frac{h''}{R} d\mathbf{Q} - \frac{1}{2\pi} \iint_{(A)}^{*} \rho_0 \varpi (R^{-1})_n \, d\mathbf{Q},$$

la seconde intégrale étant naturellement évaluée en partie finie et U_0 étant la vitesse de vol.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 67.

(2) *Le problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques*, Paris, Hermann, 1932.

ASTROPHYSIQUE. — *Excès de couleur presque définitifs de 27 céphéides.* Note (*) de M. **Pierre Mianes**, transmise par M. André Danjon.

On donne, pour 27 céphéides, des excès de couleurs E (G-I) presque définitifs, obtenus par la photométrie en six couleurs. La méthode utilisée est la méthode du rougissement relatif, étalonnée au moyen de céphéides d'amas ouverts.

Une série d'observations de céphéides en six couleurs a été entreprise à l'Observatoire de Haute-Provence. Nous donnons les résultats pour 27 de ces étoiles. Les résultats concernant une dizaine de céphéides, principalement de population II, suivront prochainement.

Étoile.	Log P.	E mes.	E KS I.	E KS II.	E Kraft.	E Oost.	E amas (aut.).
TU Cas......	0,33	(0,08)	–	–	–	0,04	–
EV Sct......	0,49	1,27	–	–	1,11	–	1,14 (Arp.)
SZ tau.......	0,50	0,63	0,62	0,66	0,60	–	–
RT Aur......	0,57	0,17	0,27	0,28	0,15	–	–
ST Tau......	0,61	0,64	–	–	–	–	–
BF Oph......	0,61	0,70	–	–	–	–	–
α U Mi.......	0,60	0,14	0,13	0,14	0,17	–	–
CF Cas......	0,69	1,03	–	–	1,08	–	0,99 (Sand.)
V Lac.......	0,70	(0,53)	–	–	–	0,53	–
δ Cep........	0,73	0,275	0,275	0,275	0,21	–	–
CV Mon.....	0,73	1,55	–	–	1,44	–	1,48 (Arp.)
X Lac.......	0,74	0,56	–	–	–	0,72	–
RR Lac......	0,81	0,55	–	–	0,42	–	–
AW Per.....	0,81	(0,99)	–	–	–	0,87	–
η Aql........	0,86	0,425	0,38	0,425	0,27	–	–
RX Cam.....	0,90	1,08	–	–	–	–	–
DL Cas......	0,90	0,90	–	–	1,00	–	1,01 (Sand.)
W Gem......	0,90	0,47	0,59	0,65	–	–	–
SY Aur......	1,01	0,75	–	–	–	–	–
ζ Gem.......	1,01	0,08	0,22	0,22	0,34	–	–
AL Vir......	1,01	0,33	(0,44)	(0,25)	–	–	–
Y Sct........	1,01	1,50	–	–	–	–	–
Z Lac........	1,04	0,64	–	–	0,72	–	–
RX Aur.....	1,07	0,61	–	–	0,63	–	–
SZ Mon......	1,21	0,90	–	–	–	–	–
RW Cam.....	1,22	1,17	–	–	–	1,43	–
CD Cyg......	1,23	0,93	–	–	–	1,03	–
W Vir.......	1,24	0,43	–	–	–	–	–
RU Cam.....	1,35	0	–	–	–	–	–
SV Vul......	1,65	0,80	–	–	1,02	–	–

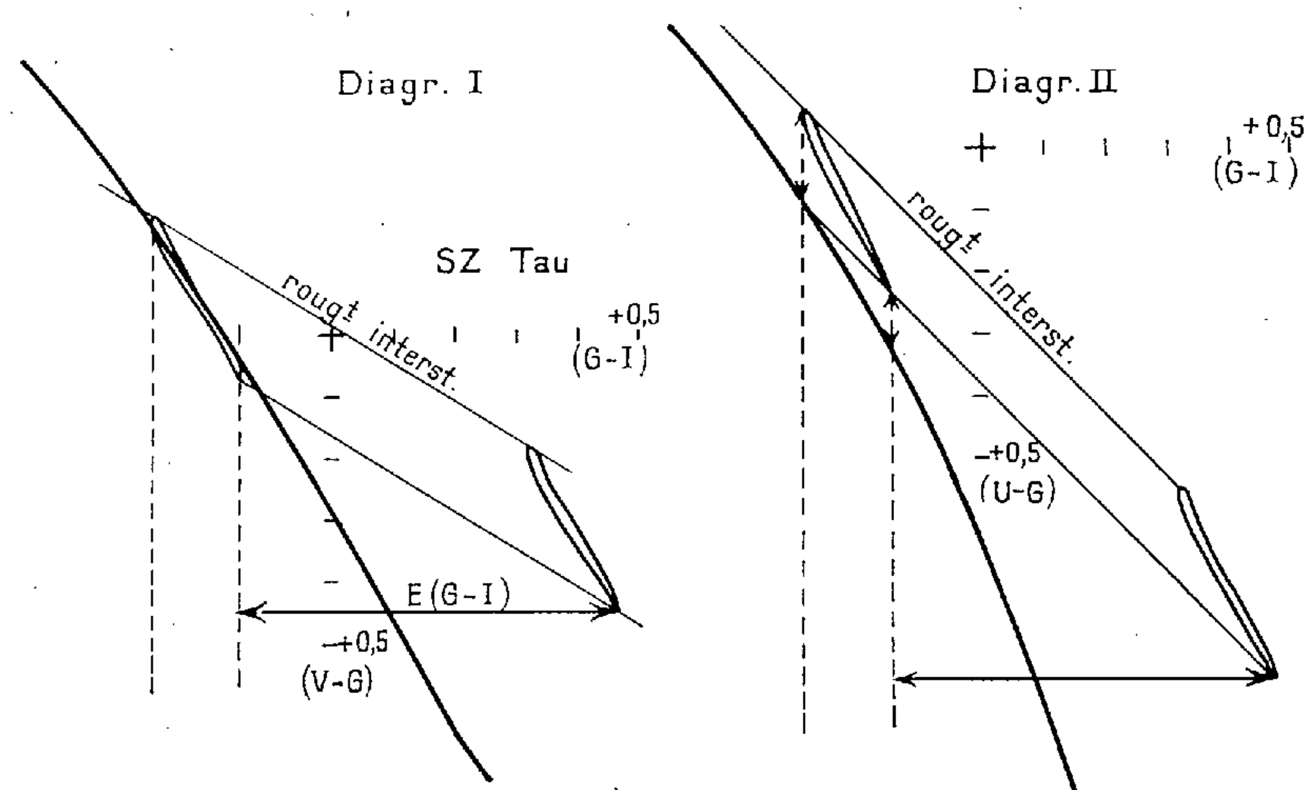
Les mesures ont été faites au télescope de 60 cm à l'aide d'une cellule Lallemand de 13 étages sensible de l'ultraviolet à l'infrarouge. Pour certaines étoiles, la mesure de l'ultraviolet et du violet a dû être assurée à l'aide de mesures U, V, B, G faites avec une cellule Lallemand de 20 étages,

plus sensible dans l'ultraviolet. Le rattachement aux couleurs de Lick a été fait par l'observation de deux séquences de huit étoiles mesurées par Stebbins et Whitford (1), Stebbins et Kron (2), Kron (3).

Le but du travail est de déterminer le rougissement interstellaire des céphéides, et en même temps de chercher à mettre en évidence les inhomogénéités de cette catégorie d'étoiles (population I, population II, population intermédiaire ?).

La méthode employée est la méthode du rougissement relatif de R. Canavaggia (4), étalonnée au moyen des céphéides d'amas galactiques. Cette méthode repose sur les deux points suivants :

1° Les lignes évolutives décrites par les céphéides dans un diagramme à deux indices peuvent être utilisées pour obtenir la ligne des indices intrinsèques à une translation près.



2° Quand les longueurs d'ondes extrêmes des indices sont suffisamment écartées, cette ligne diffère nettement en direction de la ligne de rougissement interstellaire : ceci permet d'obtenir les excès de couleur à une constante additive près.

Dans un premier diagramme (G — I)/(V — G) j'ai fixé provisoirement le rougissement zéro en adoptant pour δ *Cep* le rougissement de Kron (3), soit E (G — I) = 0,275, et en alignant sur cette céphéide : η *Aql* (Stebbins) *T Mon* (Kron) *SV Vul* (mes mesures), convenablement « dérougies ».

Dans un second diagramme (G — I)/(U — G), les mêmes étoiles, corrigées des mêmes rougissements, se recouvrent et se prolongent aussi de façon satisfaisante.

Les rougissements sont déterminés à l'aide du diagramme I, le diagramme II sert à faire apparaître un excès ou un défaut de U : les figures donnent un exemple pour *SZ Tau.* Les rougissements de 27 céphéides sont donnés dans le tableau sous forme d'excès E (G — I); pour les trois céphéides d'Oosterhoff soupçonnées d'avoir un compagnon, les rougis-

sements sont donnés entre parenthèses. Le tableau donne aussi les excès de couleur déterminés par Kron [5], Kraft [6] et Oosterhoff [7] ainsi que ceux déduits des amas. On a posé

$$E(G-I) = 1,90\,E(B-V) = 1,87\,E(P-V).$$

La colonne E KS I donne les résultats directs de Kron et Svolopoulos. La colonne E KS II donne les excès déduits des mesures de ces auteurs par application de ma méthode (pour δ *Cep*, η *Aql*, α *UMi*, on a utilisé les mesures de Stebbins). Mes excès de couleur sont inférieurs à ceux de Kron et Svolopoulos de 0,07 en moyenne (0,11 si l'on ne tient pas compte de *AL Vir*). Il en va de même avec Kraft et Oosterhoff, mais les écarts sont respectivement de 0,03 et 0,06 m.

Pour les étoiles d'amas, je trouve au contraire un excès trop grand, en moyenne, de 0,03 m.

Dans l'ensemble, l'accord avec les différents auteurs est excellent. Notons que les écarts seraient deux fois plus faibles si les excès étaient donnés en (B — V).

Une prochaine publication portera sur les excès d'ultraviolet et sur quelques céphéides particulières.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) STEBBINS et WHITFORD, *Astrophys. J.*, 102, 1945, p. 318.
(2) STEBBINS et KRON, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 440.
(3) KRON, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 70, 1958, p. 561.
(4) CANAVAGGIA, *Ann. Astrophys.*, 18, 1955, p. 431.
(5) KRON et SVOLOPOULOS, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 71, 1959, p. 126.
(6) KRAFT, *Astrophys. J.*, 132, 1960, p. 404.
(7) OOSTERHOFF, *B. A. N.*, 15, 1960, p. 199.

(*Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Influence des termes de nombres quantiques élevés dans le calcul des fonctions de partition et de la population des niveaux.* Note (*) de Mme **Claude Van't Veer-Menneret**, transmise par M. André Danjon.

Dans les conditions régnant dans les atmosphères stellaires, le calcul à quelques centièmes près de la population des niveaux atomiques est possible sans faire intervenir la contribution des termes de nombres quantiques élevés.

La détermination de la population des niveaux atomiques dans une atmosphère stellaire est indispensable au calcul des intensités des raies spectrales formées dans cette atmosphère. Or la difficulté réside dans le calcul des fonctions de partition, nécessaire à celui des populations de niveaux.

La fonction de partition d'un atome r fois ionisé se présente sous la forme d'une série non convergente :

$$(1)\qquad u_r = \sum_{s=1}^{\infty} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}} \qquad \text{[notations d'Unsöld (}^1\text{)].}$$

Certains auteurs (a) en limitent le calcul aux premiers termes ([2]). Mais d'autres (b) tiennent compte de la contribution des états très excités non détruits par le champ interatomique. Soit n le nombre quantique total d'un état excité. Unsöld ([3]) admet la suppression des états de rang supérieur à n^* donné par

$$(2)\qquad \log n^* = 1{,}620 + \frac{2}{3}\log Z - \frac{1}{6}\log P_e\,\theta, \qquad \theta = \frac{5\,040}{T}.$$

La fonction de partition dépend alors non seulement de la température mais aussi de la densité. La technique (b) est ainsi beaucoup plus laborieuse.

Notre but est de montrer que, bien que les deux méthodes conduisent à des valeurs des fonctions de partition pouvant différer d'un facteur 2, elles conduisent à des populations des niveaux atomiques en accord à quelques centièmes près.

La technique (b) revient à diviser ainsi les fonctions de partition :

$$u_r = u'_r + u^*_r,$$

avec

$$u'_r = \sum_{s=1}^{n'} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}} \qquad \text{et} \qquad u^*_r = \sum_{s=n'}^{n^*} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}}$$

$u_{r+1} \sim u'_{r+1}$, car $\chi_{r+1} > \chi_r$ (potentiel d'ionisation), n' est choisi assez grand pour avoir $\chi_{r,s} \simeq \chi_r$, d'où

$$u^*_r \simeq e^{-\frac{\chi_r}{kT}} \mu \sum_{n'}^{n^*} n^2 \simeq e^{-\frac{\chi_r}{kT}} \mu \frac{n^*(n^*+1)(2n^*+1)}{6}$$

car $n^* \gg n'$, μ est la multiplicité.

Nous diviserons de la même manière la population globale de l'atome r fois ionisé, en supposant qu'il se partage entre les états r et $r+1$:

$$\frac{N'_r}{N_r + N_{r+1}} = \frac{N'_r}{N_{\text{tot}}} = \frac{u'_r}{D}, \tag{3}$$

$$\frac{N^*_r}{N_{\text{tot}}} = \frac{u^*_r}{D}, \tag{4}$$

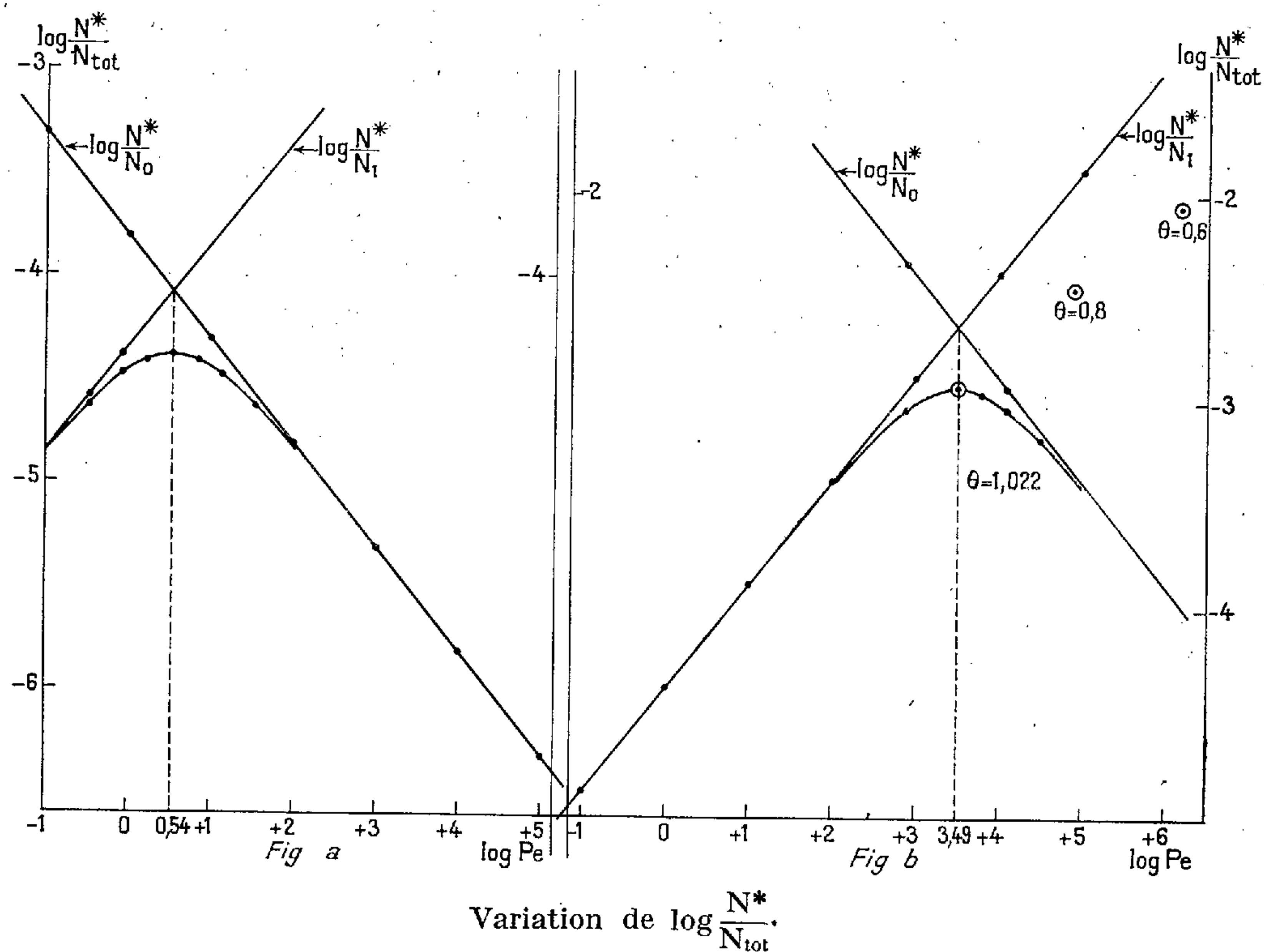
avec

$$D = u'_r + u^*_r + u'_{r+1} \cdot 2 \cdot (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} h^{-3} P^{-1} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right) \quad (^1)$$

et

$$\frac{N_{r+1}}{N_{\text{tot}}} = \frac{u'_{r+1} \cdot 2 \cdot (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} h^{-3} P^{-1} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right)}{D}.$$

Nous avons étudié la variation de (4) pour une température donnée, en fonction de la pression électronique P_e, et pour différents potentiels d'ionisation. Les figures ci-dessous illustrent cette étude. Les droites correspondent



Variation de $\log \frac{N^*}{N_{\text{tot}}}$.

a. Pour le silicium, dans le cas solaire :

$\theta = \frac{5\,040}{T} = 1{,}022$, $u_0 = 9{,}9$, $u_1 = 5{,}7$ (⁴); $\chi_r = 8{,}11$, $\mu = 1{,}12$.

b. Pour le sodium, dans le cas solaire :

$u_0 = 2{,}1$, $u_1 = 1$ (⁴); $\chi_r = 5{,}12$, $\mu = 2$.

Les points entourés représentent les maximums de la fonction pour trois valeurs différentes de la température et de la pression électronique.

aux deux cas extrêmes d'ionisation pratiquement nulle et pratiquement totale. On peut prouver facilement que le maximum de la fonction (4) pour un χ_r donné, correspond exactement à la demi-ionisation. Il se produit ici pour des pressions électroniques de l'ordre de celles d'une atmosphère stellaire normale. Et sa valeur est très faible comparée à celle de la population globale. Sachant que, au maximum :

$$\log \frac{N_{r+1}}{N_r} = 9{,}079 - \frac{5}{2}\log\theta - \chi_r\theta + \log\frac{u_{r+1}}{u_r} - \log P_e = 0,$$

on a

$$\log\left(\frac{N_r^*}{N_{\text{tot}}}\right)_{\max} = \log\frac{N_r^*}{2N_r} = -4{,}997 + \log\mu + 2\log\theta + \frac{1}{2}\log P_e - \log u_{r+1}.$$

En un point de la courbe, nous avons ionisation partielle quelconque, soit $N_{r+1} = x\,N_r$, d'où

$$\log\frac{N_r^*}{N_{\text{tot}}} = \log\frac{N_r^*}{N_r} - \log(x+1) = \log\frac{N_r^*}{N_{r+1}} - \log\frac{x+1}{x},$$

ce qui nous donne la courbe et ses asymptotes. L'abscisse du maximum dépend fortement du potentiel d'ionisation. Même dans le cas très défavorable des naines blanches, étoiles à haute densité et forte température, la contribution maximale reste négligeable, de l'ordre de 10^{-2}.

Nous pouvons conclure que, contrairement à ce qui se produit pour les fonctions de partition, les termes de rang élevé ont peu d'influence sur la détermination de la population des niveaux atomiques. Et ceci semble vrai pour tous les types d'atmosphères stellaires chaudes (type B) ou froides (type solaire) et aussi pour un large intervalle de densité des géantes aux naines blanches.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) UNSÖLD, *Physik der Sternatmosphäre*, 2e éd.

(2) HUNGER, *Z. Ap.*, 36, 1955, p. 42.

(3) UNSÖLD, *Z. Ap.*, 24, 1947, p. 355.

(4) CLAAS, *R. A. O. U.*, 12, 1951.

ASTROPHYSIQUE. — *Observations spectrographiques effectuées avec la caméra électronique d'étoiles en contraction gravitationnelle ayant un excès de rayonnement ultraviolet.* Note (*) de M. **Merle F. Walker**, présentée par M. André Lallemand.

Pendant l'année 1960 la caméra électronique a été utilisée à l'Observatoire Lick et plusieurs améliorations ont été réalisées. Un dispositif semi-automatique d'alimentation en air liquide a été mis au point, la pompe à titane a été mise en service, les plaques nucléaires sont conservées sous vide avant usage, une extrême propreté a été obtenue lors de la préparation du tube, enfin les effets corona ont été éliminés autour du tube pendant la pose. Grâce à ces améliorations il est maintenant possible d'utiliser la même photocathode pendant deux nuits consécutives et d'exposer chaque plaque dans les meilleures conditions probablement pour des poses atteignant une durée de 6 h avant que le noircissement parasite devienne excessif. Avec l'amélioration du rapport signal/bruit qui en résulte il est possible d'obtenir des spectres pour des magnitudes $m_{pg} = 16$ avec la caméra électronique utilisant la chambre de 50 cm (20 pouces) du spectrographe au foyer coudé du télescope de 3 m (120 pouces) de l'Observatoire Lick, la dispersion étant 48 Å/mm sur la photocathode et 65 Å/mm sur la plaque ([1]).

Un des groupes d'objets les plus intéressants à observer avec la caméra électronique est celui des étoiles faibles en contraction gravitationnelle de la nébuleuse d'Orion et de NGC 2264 qui sont connues comme ayant un excès de rayonnement ultraviolet. Cet excès a été découvert par des moyens photographiques par Haro ([2]) et indépendamment par Walker ([3]) par des observations photoélectriques. Haro et Herbig ([2]) ont montré que cet excès ne peut s'expliquer au moyen de l'émission de la série de Balmer si la région émettrice est optiquement mince. Cependant Böhm ([4]) trouve que cet excès peut être expliqué par ce moyen si les raies de Balmer sont produites dans une couche optiquement épaisse et si le spectrographe utilisé possède un pouvoir de résolution trop faible (430 Å/mm à H_γ). D'autre part, Ambartsumian ([5]), ([6]) conclut qu'il est nécessaire de supposer que l'excès ultraviolet est produit par une cause encore inconnue. L'observation de ces objets avec une grande dispersion était donc désirable. Cinq étoiles ayant un excès ultraviolet ont été observées. Ce sont dans l'ordre décroissant de l'excès : *VY Ori*, *LT Ori*, *MO MON*, *YY Ori*, *IP MON*. En général, les spectres sont semblables à ceux des autres étoiles du type *T Tau*; montrant les raies brillantes de l'hydrogène, de Ca II, quelquefois Fe I, Ti II et He I. Pour au moins trois étoiles *VY Ori*, *MO MON* et *YY Ori*, on trouve avec le spectre d'absorption de type avancé un spectre continu qui le recouvre totalement ou partiellement,

Un spectre continu bleu est peut-être présent aussi dans *LT Ori* mais la plaque est sous-exposée et il est difficile d'estimer si le spectre d'absorption est anormalement faible.

La caractéristique la plus remarquable de ces spectres est la présence d'un déplacement vers le rouge des raies en absorption de l'hydrogène (et dans un cas du Ca II.K) dans *LT Ori*, *MO MON* et *YY Ori*. Cependant aucun déplacement vers le rouge n'a pu être mis en évidence pour *VY Ori* mais il doit être également présent puisque pour cette étoile comme pour *MO MON* et *YY Ori* les premiers termes de la série de Balmer en émission sont déplacés vers le violet d'une quantité qui atteint environ —100 à — 170 km/s pour H_δ et qui décroît lorsque le nombre quantique croît, pour devenir constant vers H_{10} et H_{12} en prenant la valeur qui donne la vitesse de l'amas déterminée par les raies d'absorption. Les vitesses données par les raies d'absorption sont de + 150 à + 200 km/s et il apparaît clairement que ces étoiles à l'inverse de la majorité des étoiles du type *T Tauri* sont le siège d'une chute de matière sur l'étoile qui est plus importante que l'éjection de matière par l'étoile ([7]). Les phénomènes qui se produisent sur ces objets sont très compliqués et très instables comme le prouve les plaques obtenues avec *YY Ori* prises à 24 h d'intervalle. La première plaque montre les raies de l'hydrogène en absorption « normalement » déplacées vers le rouge, tandis que sur la deuxième plaque ces raies ont disparu et ont été remplacées par des raies d'absorption de l'hydrogène beaucoup plus étroites correspondant à une vitesse de — 108 km/s. La vitesse correspondante à l'émission de H_δ est d'environ — 160 km/s sur les deux plaques. Ce qui suggère que l'absorption déplacée vers le rouge est toujours présente bien que non visible. Ce qu'on observe, déplacé vers le violet, est une nouvelle couche en expansion plutôt qu'un renversement du flux de matière dans la couche qui tombe sur l'étoile. Par suite de difficultés d'origine optique et provenant du réseau employé, il n'a pas été possible d'obtenir des vitesses radiales avec assez de sécurité pour assurer que les vitesses déterminées par les raies en émission pour les termes élevés de la série de Balmer coïncident avec les vitesses déterminées par des raies en absorption, mais on peut affirmer qu'elles sont approximativement les mêmes.

La nature de l'excès de rayonnement ultraviolet ne peut pas encore être expliquée clairement. Les tracés spectrophotométriques obtenus avec *VY Ori*, *MO MON* et *YY Ori* montrent que dans chaque cas ce rayonnement commence à 3 800 Å, donc cet excès ne peut être expliqué par le mélange des raies de Balmer en émission elles-mêmes puisqu'elles sont résolues jusqu'à H_{17} ou H_{18}. Puisque la self-absorption joue un rôle important dans ces étoiles il est possible que l'excès de rayonnement soit produit par les ailes des raies dont les intensités centrales sont beaucoup diminuées. Mais les faits que les raies de Balmer en émission au-delà de H_{10} ne sont pas déplacées par self-absorption, que *LT Ori* a un excès ultraviolet de 1 mg

sans avoir de raies en émission au-delà de H_ε et que H_δ et H_ε en émission n'ont pas de déplacement vers le violet, sont contre cette interprétation. D'autres observations sont donc nécessaires mais un accroissement de la dispersion n'aiderait pas la solution du problème car dans ces observations nous sommes déjà limités par la largeur intrinsèque des raies, la demi-largeur en intensité des raies de Balmer pour *VY Ori* atteint 3,6 Å.

Il sera nécessaire d'étudier la distribution de l'intensité du côté des courtes longueurs d'onde de la limite de Balmer ou de Paschen et d'étudier plus à fond des objets tels que *LT Ori* qui possède un grand excès ultraviolet et pour lequel l'émission de la série de Balmer est faible ou absente. Il serait intéressant de s'assurer si cet excès de rayonnement ultraviolet n'est pas la conséquence de chute de matière sur ces étoiles. Enfin il a été trouvé dans des observations photoélectriques non encore publiées par l'auteur que *YY Ori* pour laquelle on a trouvé dans le bleu le spectre continu le plus intense, se place juste au-dessous ou sur la séquence principale des étoiles de l'amas d'Orion. Cette constatation confirme la conclusion de Varasavsky ([8]) que l'anomalie de « Walker » : l'existence d'étoiles faibles en état de contraction gravitationnelle près de la séquence principale, peut s'expliquer par la présence d'un spectre continu dans le bleu.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) A. Lallemand, M. Duchesne et M. F. Walker, *Publ. A. S. P.*, 72, 1960, p. 268.

([2]) G. Haro et G. H. Herbig, *Bol. Obs. Tonantzintla y, Tacubaya*, n° 12, 1955, p. 33.

([3]) M. F. Walker, *Ap. J.*, Suppl. 2, n° 23, 1956.

([4]) K. H. Bohm, *Z. P. A.*, 43, 1957, p. 245.

([5]) V. A. Ambartsumian, *Communications, Burakan Obs.*, n° 13, 1954.

([6]) V. A. Ambartsumian, *The Non-Stable Stars*, A Symposium at Burakan, 1957, p. 9 et 70.

([7]) G. H. Herbig, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 20, 1958, p. 251.

([8]) C. M. Varasavsky, *Ap. J.*, 132, 1960, p. 354.

(Observatoire Lick, Université de Californie.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la quantification en théorie pentadimensionnelle (approximation linéaire).* Note (*) de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

En quantifiant dans l'espace euclidien à cinq dimensions, le champ introduit par la représentation pentadimensionnelle de la particule de spin maximal 2, on quantifie en fait le champ unitaire de Jordan-Thiry à l'approximation linéaire, indépendamment du paramètre qui figure dans l'expression du premier.

1. *a.* Soit γ_{MN} (M, N = 1, ..., 5) le tenseur métrique de la variété riemannienne pentadimensionnelle considérée; le champ unitaire étant supposé quasi-euclidien, on écrit $\gamma_{MN} = \eta_{MN} + k_{MN}$, où η_{MN} est le tenseur de Minkowski (— — — + —). Les coordonnées sont choisies isothermes, et l'on adopte une équation de champ avec terme de masse, ce qui donne dans l'espace euclidien les relations approchées

$$(1)\qquad \partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0 \qquad (k \equiv \eta^{MN} k_{MN}),$$

$$(2)\qquad \partial^M \partial_M k_{NP} + \mu^2 k_{NP} = 0 \qquad (\mu^2 \neq 0).$$

b. On pose

$$K_{MN} = k_{MN} + \frac{b}{\mu^2}\partial_{MN} k + \left(b - \frac{1}{2}\right)\eta_{MN}\, k,$$

où b est un paramètre $\neq 3/8$; le champ ainsi obtenu répond aux conditions

$$(3)\qquad \partial^M K_{MN} = 0, \qquad K \equiv \eta^{MN} K_{MN} \neq 0.$$

La cylindricité et les équations (2) permettent d'écrire

$$(4)\qquad K_{MN}(\vec{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{\Sigma^+} \left(\mathcal{K}_{MN}(\vec{q})\, e^{i\vec{q}.\vec{x}} + \mathcal{K}^*_{MN}(\vec{q})\, e^{-i\vec{q}.\vec{x}}\right) \partial\sigma,$$

Σ^+ désigne la nappe positive de la 3-sphère Σ d'équations $q_5 = 0$, $q^N q_N - \mu^2 = 0$; $d\sigma$ est l'élément de volume de Σ. D'après (3) $\mathcal{K}_{MN}$ peut prendre la forme

$$(5)\qquad \mathcal{K}_{MN}(\vec{q}) = \sum_{i,j} C(i, j, \vec{q})\, n_M\, n_N^{(j)} \qquad (i, j = 1, 2, 3, 5),$$

où $C(i, j, \vec{q}) = C(j, i, \vec{q})$ et où $(\vec{n}^{(j)})$ est un système orthonormé de quatre vecteurs du genre espace, situés dans le plan tangent à Σ en q :

$$\vec{n}^{(i)}.\vec{n}^{(j)} = -\delta^{ij}, \qquad \vec{n}^{(i)}.\vec{q} = 0, \qquad \vec{n}^{(5)} = \frac{\vec{\xi}}{\xi} \qquad (\xi^M = \delta^{M5},\ \xi = \sqrt{|\gamma_{55}|}).$$

c. Les coefficients $C(i, j, \vec{q})$ devenant des opérateurs, on pose les relations de commutation

$$[C(i, j, \vec{q}), C(l, m, \vec{q}')] = 0,$$
$$[C^*(i, j, \vec{q}), C(l, m, \vec{q}')] = (\delta_{im}\delta_{jl} + \delta_{jm}\delta_{il} - B\,\delta_{ij}\delta_{lm})\,\delta_\Sigma(\vec{q}, \vec{q}');$$

B est un coefficient dépendant de b, δ_Σ la distribution de Dirac relative à Σ.

On obtient ainsi à l'aide de (5) et (4), $\Big[\mathrm{D}(\vec{x})$ étant le propagateur défini par

$$\mathrm{D}(\vec{x}) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{\Sigma+} \left(e^{-i\vec{q}.\vec{x}} - e^{i\vec{q}.\vec{x}}\right) d\sigma\Big],$$

$$[\mathrm{K}_{\mathrm{MN}}(\vec{x}), \mathrm{K}_{\mathrm{PR}}(\vec{x}')] = (\mathrm{P}_{\mathrm{MP}}\mathrm{P}_{\mathrm{NR}} + \mathrm{P}_{\mathrm{MR}}\mathrm{P}_{\mathrm{NP}} - \mathrm{B}\mathrm{P}_{\mathrm{MN}}\mathrm{P}_{\mathrm{PR}})\,\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}') \qquad \left(\mathrm{P}_{\mathrm{MP}} \equiv \eta_{\mathrm{MP}} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{\mathrm{MP}}\right).$$

A partir de cette expression, on calcule le commutateur $[k_{\mathrm{MN}}(\vec{x}), k_{\mathrm{PR}}(\vec{x}')]$, et l'on constate que celui-ci sera indépendant de b si $2\mathrm{B} = d(8b - 3)^2 + 1$, d étant un facteur numérique : dans ce cas

$$[k_{\mathrm{MN}}(\vec{x}), k_{\mathrm{PR}}(\vec{x}')] = \Big\{ \mathrm{P}_{\mathrm{MP}}\mathrm{P}_{\mathrm{NR}} + \mathrm{P}_{\mathrm{MR}}\mathrm{P}_{\mathrm{NP}} - \frac{1 - 3d}{2}\mathrm{P}_{\mathrm{MN}}\mathrm{P}_{\mathrm{PR}} - 2d\left(\frac{3}{\mu^4}\partial_{\mathrm{MNPR}} + \eta_{\mathrm{MN}}\eta_{\mathrm{PR}}\right)\Big\}\,\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}').$$

2. *a*. La partie principale du tenseur de courbure s'écrit

$$\mathrm{H}_{\mathrm{MN,PQ}} = -\frac{1}{2}\overline{\sum}\partial_{\mathrm{MP}}k_{\mathrm{NQ}} \qquad \left(\overline{\sum_{\mathrm{MPNQ}}} \equiv 4 \underset{\mathrm{MN}}{\wedge}\underset{\mathrm{PQ}}{\wedge}\right),$$

d'où

$$[\mathrm{H}_{\mathrm{MN,PQ}}(\vec{x}), \mathrm{H}_{\mathrm{RS,TV}}(\vec{x}')] = \frac{1}{4}\Big\{\overline{\sum}\partial_{\mathrm{MR}}\eta_{\mathrm{NS}}\overline{\sum}\partial_{\mathrm{PT}}\eta_{\mathrm{QV}} + \overline{\sum}\partial_{\mathrm{MT}}\eta_{\mathrm{NV}}\overline{\sum}\partial_{\mathrm{PR}}\eta_{\mathrm{QS}} - \frac{d+1}{2}\overline{\sum}\partial_{\mathrm{MP}}\eta_{\mathrm{NQ}}\overline{\sum}\partial_{\mathrm{RT}}\eta_{\mathrm{SV}}\Big\}\,\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}').$$

b. L'espace-temps riemannien étant muni de la métrique

$$g_{\mu\nu} = \sqrt{|\gamma_{55}|}\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{\gamma_{\mu5}\gamma_{\nu5}}{\gamma_{55}}\right) \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 4)$$

soit, en première approximation,

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}, \qquad h_{\mu\nu} \equiv k_{\mu\nu} - \frac{1}{2}k_{55}\eta_{\mu\nu},$$

on a pour la partie principale de son tenseur de courbure

$$[\mathrm{H}^*_{\mu\nu,\rho\sigma}(\vec{x}), \mathrm{H}^*_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{x}')] = \frac{1}{4}\Big\{\overline{\sum}\partial_{\mu\alpha}\eta_{\nu\beta}\overline{\sum}\partial_{\rho\gamma}\eta_{\sigma\delta} + \overline{\sum}\partial_{\mu\gamma}\eta_{\nu\delta}\overline{\sum}\partial_{\rho\alpha}\eta_{\sigma\beta} - \frac{9d+5}{8}\overline{\sum}\partial_{\mu\rho}\eta_{\nu\sigma}\overline{\sum}\partial_{\alpha\gamma}\eta_{\beta\delta}\Big\}\,\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}').$$

Le potentiel électromagnétique étant en première approximation $\varphi_\mu = -k_{5\mu}$, on retrouve pour celui-ci et pour le champ électromagnétique, les relations habituelles :

$$[\varphi_\mu(\vec{x}), \varphi_\nu(\vec{x}')] = -\mathrm{P}_{\mu\nu}\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}'),$$
$$[\varphi_{\mu\nu}(\vec{x}), \varphi_{\rho\sigma}(\vec{x}')] = \overline{\sum}\eta_{\nu\sigma}\partial_{\mu\rho}\mathrm{D}(\vec{x} - \vec{x}').$$

c. Si l'on choisit $d = -1/9$, et si $a = 0$, valeur qui correspond à la quantification faite par P. Droz-Vincent ([1]), on obtient les mêmes résultats que ce dernier. Pour cette valeur de d, on a $9\,B = 8\,b(3 - 4\,b)$.

Dans le cas où $k = 0$, $K_{MN} \equiv k_{MN}$; en prenant $d = 0$, d'où $B = 1/2$, on a bien des relations de commutation compatibles avec la trace nulle. Ceci correspondrait à une quantification calquée sur celle qu'effectue A. Capella ([2]) sans terme de masse.

3. On a montré dans une Note précédente ([3]), que les équations de la particule de spin maximal 2 s'écrivent de façon synthétique dans l'espace euclidien à cinq dimensions en faisant intervenir le champ

$$\Phi_{MN} \equiv k_{MN} + \frac{3a}{2(1+4a)}\,\frac{1}{\mu^2}\,\partial_{MN}\,k - \frac{1+a}{2(1+4a)}\,\eta_{MN}\,k.$$

Ce champ ne diffère pas du champ K_{MN} qu'on vient de quantifier, comme on le voit en faisant

$$b = \frac{3a}{2(1+4a)}.$$

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) P. Droz-Vincent, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Paris, 1959.

([2]) A. Capella, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2140.

([3]) S. Lederer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3946.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La précession du spin des particules dans un champ quelconque.* Note (*) de M. **Henri Bacry**, présentée par M. Louis de Broglie.

Divers auteurs [1] ont cherché l'équivalent relativiste de l'équation

$$\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}, \tag{1}$$

décrivant le mouvement d'un doublet magnétique dans un champ $\vec{B}$. Le résultat récent le plus remarquable est celui de Bargmann, Michel et Telegdi [2] qui ont proposé comme équation

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{e}{m}\frac{g}{2}\mathrm{F}.\sigma + \left(\frac{g}{2} - 1\right)(\sigma.\mathrm{F}.u)\,u, \tag{2}$$

où σ est le quadrivecteur polarisation, τ le temps propre et où le point désigne la multiplication contractée, la contraction se faisant sur les indices les plus voisins.

L'auteur de la présente Note s'est efforcé de trouver tout d'abord des définitions rigoureuses des moments multipolaires en Relativité restreinte [3]. Ces définitions servent ici à trouver l'équation qui généralise (2) *dans le cas de champs quelconques.*

1. *Rappel des principaux résultats de* [3]. — On considère un ensemble de charges q_i groupées autour d'une ligne d'univers L_0 décrite par la fonction $x(\tau)$. La charge q_i a une trajectoire décrite par la fonction $x(\tau) + \xi_i(\tau)$. Le lagrangien de l'ensemble s'écrit

$$\mathcal{L} = (\mathcal{L}_0 x, \dot{x}, \xi_i, \dot{\xi}_i) - \sum_i q_i(\dot{x}^\mu + \dot{\xi}_i^\mu)\,\mathrm{A}_\mu(x + \xi_i), \tag{3}$$

où $\mathcal{L}_0$ est la partie du lagrangien décrivant l'interaction des charges q_i (on ne fait ainsi aucune hypothèse sur l'origine de la masse). Si l'on pose

$$p_\mu = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \dot{x}^\mu}, \tag{4}$$

$$p_{i,\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \dot{\xi}_i^\mu}, \tag{5}$$

on aboutit à l'aide d'un développement limité aux équations d'Euler suivantes :

$$\dot{p} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial x} + (q\dot{x} + \dot{\delta}).\mathrm{F} + (\delta \otimes \dot{x} + m).(\nabla \mathrm{F}) + \text{termes en } \partial_\alpha \partial_\beta \mathrm{F} + \ldots, \tag{6}$$

$$\dot{p}_{i,\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i^\mu} + q^i(\dot{x}^\nu + \dot{\xi}_i^\nu)\,\mathrm{F}_{\nu\mu} + q_i \xi_i^\lambda (\dot{x}^\nu + \dot{\xi}_i^\nu)\,\partial_\lambda \mathrm{F}_{\sigma\mu} + \ldots, \tag{7}$$

où

$$q = \sum q_i, \tag{8}$$

(9) $$\delta = \sum q_i \xi_i,$$

(10) $$m = \sum q_i \xi_i \otimes \dot{\xi}_i;$$

$M = \delta \otimes x + m$ est le moment dipolaire relativiste.

2. Si l'on tient compte des invariances suivantes pour $A = 0$:

(α) invariance par translation;

(β) invariance par rotation;

(γ) invariance par changement de ligne L_0, on a

(α) $$\dot{p} = 0,$$

(β) $$\dot{J} = \frac{d}{d\tau}\left[x \wedge p + \sum \xi_i \wedge p_i\right] = \frac{d}{d\tau}(L + S) = 0,$$

(γ) $$\frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial x} = \sum \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} = p - \sum p_i = 0.$$

Cela conduit à définir J comme le moment cinétique total, puis

(11) $$\sigma = \frac{J^\star . p}{m} = \frac{S^\star . p}{m}$$

comme le vecteur polarisation (l'astérisque désigne le tenseur adjoint, m la longueur de p). On a alors

(12) $$J = y \wedge p - \frac{1}{m}(\sigma \wedge p)^\star$$

et

(13) $$\sigma . p = (x - y) . p = 0,$$

où

(14) $$\lambda = x - y = -\frac{S . p}{m^2}$$

décrit le caractère bilocal de la théorie ([4]).

3. Il est facile alors de montrer qu'on a (en se bornant aux termes dipolaires d'une part, aux dérivées premières du champ d'autre part) :

(15) $$m\dot{\sigma} = \sum \left\{ \xi_i \wedge \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} + \dot{\xi}_i \wedge p_i + q_i \xi_i \wedge [(\dot{x} + \dot{\xi}_i).F] \right\}^\star . p$$
$$+ [-(\lambda \wedge p)^\star + \frac{1}{m}(\sigma \wedge p)].[(q\dot{x} + \dot{\delta}).F + M.(\nabla F)].$$

On peut montrer qu'on a

(16) $$\sum q_i \{\xi_i \wedge [(\dot{x} + \dot{\xi}_i).F]\}^\star . p = (M \wedge F)^\star . p$$

où

(17) $$(M \wedge F)_{\alpha\beta} = g^{\mu\nu}(M_{\alpha\mu} F_{\nu\beta} - M_{\beta\mu} F_{\nu\alpha}).$$

Si u désigne la vitesse du centre de gravité des charges, on a ([5])

(18) $$M_{O'} = M_O + \frac{q}{2} O'O \wedge u,$$

à condition que M soit antisymétrique.

Dans ce cas on peut définir un *vecteur-polarisation électromagnétique :*

(19) $$W = M^{*}.u,$$

(20) $$M = -(w \wedge u)^{*},$$

(21) $$W.u = 0.$$

Portant dans (15) on aboutit au résultat

(22) $$m\dot{\sigma} = \sum \left\{ \xi_i \wedge \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} + \dot{\xi}_i \wedge p_i \right\}^{*} .p + [(w \wedge u) \wedge F].p + \left[\frac{q}{m}(\sigma \wedge p) - q(\lambda \wedge p)^{*} \right].(u.F) + \left[\frac{1}{m}(\sigma \wedge p) - (\lambda \wedge p)^{*} \right].[(\nabla F^{*}).(w \otimes u)].$$

Si l'on fait de plus les hypothèses suivantes : premier terme nul, $\lambda = 0$, $p = mu$, $w = g\,(q/2m)\,\sigma$, on aboutit à l'équation de Bargmann-Michel-Telegdi généralisée :

(23) $$\dot{\sigma} = \frac{e}{m}\left[\frac{g}{2} F.\sigma + \left(\frac{g}{2} - 1 \right)(\sigma.F.u)\,u \right] - \frac{g}{2m}\,\frac{e}{m}(\sigma \wedge u).[(\nabla F^{*}).(\sigma \otimes u)].$$

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. A. KRAMERS, *Quantum Mechanics*, 1957, p. 226.

(2) BARGMANN, MICHEL et TELEGDI, *Phys. Rev. Let.*, 2, 1959, p. 435.

(3) H. BACRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3414.

(4) HALBWACHS, *Théorie relativiste des fluides à spin*, Gauthier-Villars, Paris.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le travail minimal de séparation de deux gaz parfaits.* Note (*) de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie l'influence des fluctuations de composition du mélange gazeux dans une cascade de séparation isotopique et l'on constate que, même pour une cascade comportant un très grand nombre de nœuds, cette influence reste négligeable.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons calculé le travail de séparation isotherme de deux gaz parfaits soumis à un champ de forces centrifuges et retrouvé ainsi la formule déduite de la notion de cloison semi-perméable. Mais la composition des tranches de gaz infiniment minces considérées est soumise à des fluctuations susceptibles de provoquer une augmentation du travail de séparation dont nous évaluons ci-dessous l'ordre de grandeur.

1. Un dispositif de séparation isotopique basé sur l'action de la force centrifuge suppose une cascade de roues analogues à celle qui a été antérieurement considérée, le prélèvement de richesse x opéré dans chaque tranche de la roue de rang p étant conduit à la roue, postérieure ou antérieure, alimentée par du gaz à la richesse x. Si, par suite des fluctuations, la richesse de cette tranche est $x + dx$, les gaz R′ et R″ sont aux pressions partielles $p'_0 + dp'$ et $p''_0 - dp'$ respectivement ($p'_0 + p''_0 = p_0$). Ce mélange à introduire dans la roue x, ramené préalablement à la pression p_0, occupe le volume $V_0 = 2\pi r\,dr\,[(p' + p'')/p_0]$. L'énergie nécessaire pour ramener par voie isotherme réversible le gaz R′ de $p'_0 + dp'$ à p'_0 étant $-(1/2)\,dp'dV_0$ vaut $(1/2)\,(p_0V_0/x)\,dx^2$, compte tenu des relations $dV_0 = -(V_0/p'_0)\,dp'$, $p'_0 = xp_0$ et $dx = dp'/p_0$.

Pour l'ensemble des deux gaz, la perte d'énergie utilisable due à la variation dx de richesse est donc

$$\Delta E = \frac{1}{2}p_0V_0\,dx^2\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right) = \frac{p_0V_0\,dx^2}{2x(1-x)}.$$

2. La condensation relative $\varepsilon' = dp'/p'$ définie par l'écart de pression relatif dp'/p' observé sur le gaz R′ par suite des fluctuations a une probabilité de réalisation donnée par

$$P'(\varepsilon')\,d\varepsilon' = \sqrt{\frac{n'}{2\pi}}\,e^{-\frac{n'\varepsilon'^2}{2}}\,d\varepsilon'$$

le gaz R″ présentant de son côté une condensation relative ε''.

Le titre, qui devrait être $x = p'/(p' + p'')$, devient

$$x + dx = \frac{p'(1+\varepsilon')}{p'(1+\varepsilon') + p''(1+\varepsilon'')},$$

d'où

$$dx = \frac{p'}{p'+p''}\,\frac{(1-x)(\varepsilon'-\varepsilon'')}{1+x\varepsilon'+(1-x)\varepsilon''} \simeq x(1-x)(\varepsilon'-\varepsilon'').$$

3. Calculons maintenant la valeur moyenne de dx^2, soit $\overline{dx^2}$.

On a

$$dx^2 = [x(1-x)]^2(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2-2\varepsilon'\varepsilon'').$$

S'il n'y a pas de corrélation entre ε' et ε'', $\overline{\varepsilon'\varepsilon''} = 0$. Par ailleurs, n' étant le nombre de molécules d'espèce R' contenues dans le volume considéré :

$$\overline{\varepsilon'^2} = \frac{1}{n'},$$

d'où

$$\overline{dx^2} = [x(1-x)]^2\left(\frac{1}{n'}+\frac{1}{n''}\right).$$

En désignant par n le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume à la pression p_0 (si $p_0 = 101$ pz, T = 20°C, $n = 2{,}7.10^{19}/\text{cm}^3$), on a

$$n' = 2\pi r\,dr\,n\frac{p'}{p_0} = 2\pi r\,dr\,n\,x\frac{p'+p''}{p_0},$$

$$n'' = 2\pi r\,dr\,n(1-x)\frac{p'+p''}{p_0};$$

d'où

$$\overline{dx^2} = \frac{x(1-x)}{2\pi r\,dr\,n}\,\frac{p_0}{p'+p''}.$$

4. En portant dans l'expression de ΔE, on trouve

$$\Delta\text{E} = \frac{p_0}{2n}.$$

La perte d'énergie utilisable est donc, pour chaque tuyau de connection, indépendante du volume transféré, ce qui paraît naturel puisque la valeur moyenne de la condensation relative décroît lorsque le volume transféré augmente. L'effet des fluctuations ne se manifeste qu'aux nœuds du réseau et se trouve proportionnel au nombre d'interconnections. Cet effet reste très faible en valeur absolue puisque pour $p_0 = 100$ pz $= 10^6$ baryes, on trouve, pour un nœud :

$$\Delta\text{E} = \frac{10^6}{5{,}4.10^{19}} = 2.10^{-14}\ \text{ergs}.$$

Même pour une cascade comportant 10^5 nœuds, ce nombre resterait négligeable. Il paraît donc établi que le prix croissant de la séparation isotopique lorsque les isotopes sont de moins en moins différents (UF_6) ne saurait être attribué à l'effet des fluctuations.

5. Si l'on s'attache à l'effet séparateur d'une roue tournant à 300 m/s et contenant deux UF_6 d'espèces 235 et 238 à pressions partielles égales

au repos ($x = 0,5$), on trouve : sur la périphérie $x = 0,49$ et sur l'axe $x = 0,506$. Si l'écart de masse entre les deux gaz était 10 % on trouverait respectivement 0,473 et 0,621. Tout étage de séparation met en jeu, par suite des imperfections de réalisation, un travail supérieur de plusieurs ordres de grandeur au minimum qu'exige la théorie. Il semble donc qu'on puisse attribuer le coût croissant de la séparation isotopique, au fur et à mesure de l'amenuisement de la différence de masse, à ces imperfections dont l'effet s'accroît avec la longueur de la cascade.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3018.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par mélange de liquide et de gaz en convection forcée turbulente avec faible vaporisation de la phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe** et **Henri Mondin**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente (1) on a étudié les propriétés thermiques d'un écoulement en double phase. Reprenant les notations et la définition des paramètres déjà utilisés, on recherche les caractéristiques hydrauliques de cet écoulement.

Le tube chauffant vertical du dispositif utilisé pour les expériences de transfert de chaleur est remplacé par un tube de verre de mêmes dimensions. Les essais se font à la température de 100°C qui régnait dans la section de mesure lors des expériences thermiques, et ils en reproduisent les conditions d'écoulement.

1. On observe à l'œil nu l'existence sur la paroi du tube d'un film liquide mince, animé d'une grande turbulence et s'écoulant à une vitesse beaucoup plus faible que celle du gaz.

Des photographies montrent l'existence de rides à l'interface liquide-gaz, ainsi que de gouttelettes de liquide en suspension dans le gaz sous la forme d'un brouillard animé d'une grande vitesse.

Des prises de vue avec une caméra ultra-rapide (2 000 images/s) permettent d'avoir une idée de la vitesse de propagation et des dimensions des rides : leur vitesse est de l'ordre de 1 m/s pour une vitesse du gaz de 20 m/s, leur largeur est de l'ordre du millimètre et leur distance de quelques millimètres.

2. Une notion essentielle à la connaissance de l'écoulement est la répartition du liquide entre film et brouillard.

Un dispositif destiné à capter le liquide en film est intercalé dans la section médiane du tube d'essai, à une distance suffisamment grande du point d'injection pour qu'un régime hydraulique stable soit établi. Ce dispositif consiste en une fente circulaire de largeur réglable d pratiquée dans la paroi du tube. L'expérience consiste, à partir d'une fente de largeur nulle, à augmenter progressivement d jusqu'à capter le film en totalité. La courbe représentative du débit liquide recueilli en fonction de d est donnée sur la figure 1. Le palier de la courbe correspond au débit liquide en film M_f.

Soit $\beta = M_f/M_l$ le rapport du débit massique en film au débit massique de liquide injecté. Des expériences systématiques ont permis de porter sur le graphique de la figure 2 les variations de β en fonction du titre en liquide x_l, pour différentes valeurs du débit massique de gaz.

3. L'épaisseur e du film liquide ne peut pas être calculée à partir du débit en film car on ignore quelle est la répartition des vitesses.

Pour mesurer cette épaisseur, on utilise une fine pointe métallique entraînée par une vis micrométrique et venant palper la surface du film. Le repérage des points de contact se fait visuellement. Le palpeur se déplaçant dans le sens de l'axe du tube vers la paroi, on observe la naissance brutale d'un sillage brillant et discontinu lorsque la pointe vient en contact avec la crête des rides. Lorsque la pointe atteint le creux des rides, le sillage disparaît et la pointe du palpeur apparaît en même temps avec netteté à travers le film liquide.

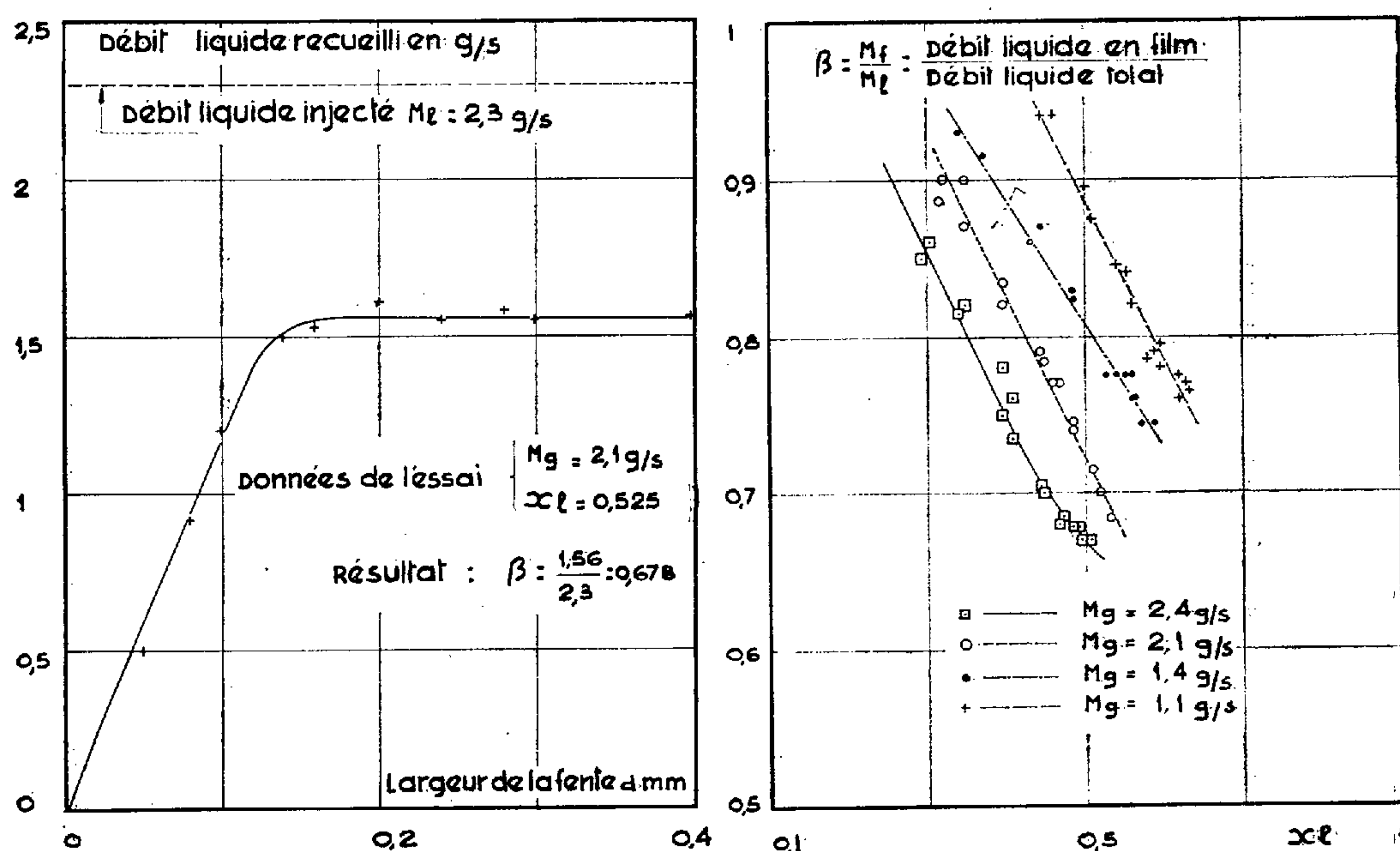


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe représentative du débit liquide recueilli en fonction de la largeur de la fente.

Fig. 2. — Courbes représentatives du rapport β en fonction du titre en liquide x_l.

Les expériences ont été conduites à débit de gaz constant et débit liquide variable, et ce dans le domaine des essais thermiques. Les résultats sont portés sur la figure 3 où l'on représente les épaisseurs e_1 et e_2 correspondant respectivement à la crête et au creux des rides en fonction du titre en liquide x_l. On remarque que le rapport e_1/e_2 varie entre 9 et 2,5, les plus grandes valeurs étant atteintes pour les plus forts débits.

On calcule en outre l'épaisseur moyenne du film e_m à partir des mesures de e_1 et e_2 et de l'estimation des dimensions des rides, suivant le modèle de la figure 3 : $e_m = e_2 + (e_1 - e_2)\, a/l$. Pour avoir une idée de la nature de l'écoulement, on détermine l'épaisseur moyenne réduite $e_m^+ = e_m u^\star/\nu_l$ où $u^\star$ est la vitesse de frottement, calculée à partir de la valeur expérimentale de la perte de charge par frottement en double phase, ν_l étant la viscosité cinématique du liquide. On porte (*fig.* 4) les épaisseurs réduites e_m^+ en fonction de x_l et on les compare à l'épaisseur réduite $e_l^+ = 5$ de

la couche laminaire dans la distribution universelle des vitesses de von Karman. On voit que pour les faibles valeurs de x_l, l'épaisseur moyenne du film tend vers la valeur de l'épaisseur de la couche laminaire d'un écoulement liquide à même vitesse de frottement; cet état de fait est d'autant mieux réalisé que le débit de gaz est plus faible. Ainsi, pour les faibles valeurs de x_l, le film liquide pourrait se trouver en régime laminaire

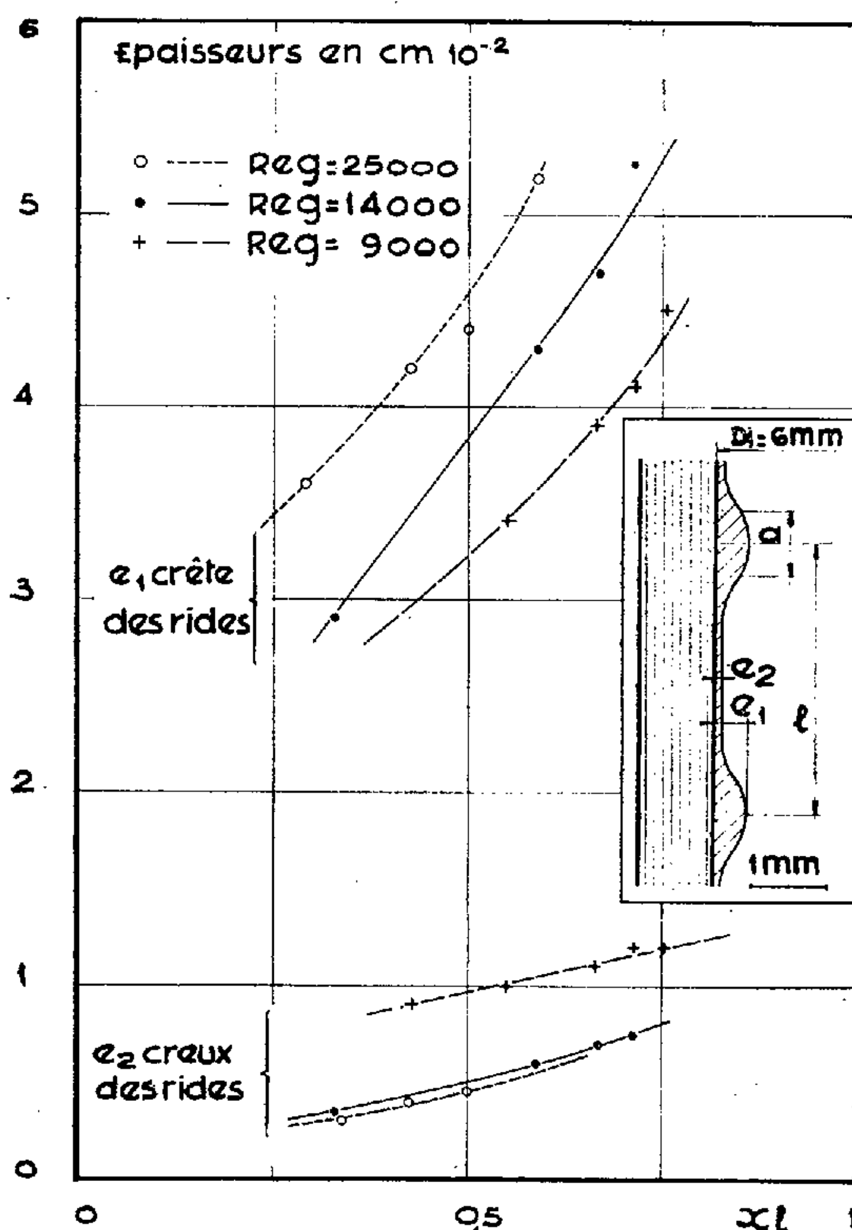


Fig. 3.

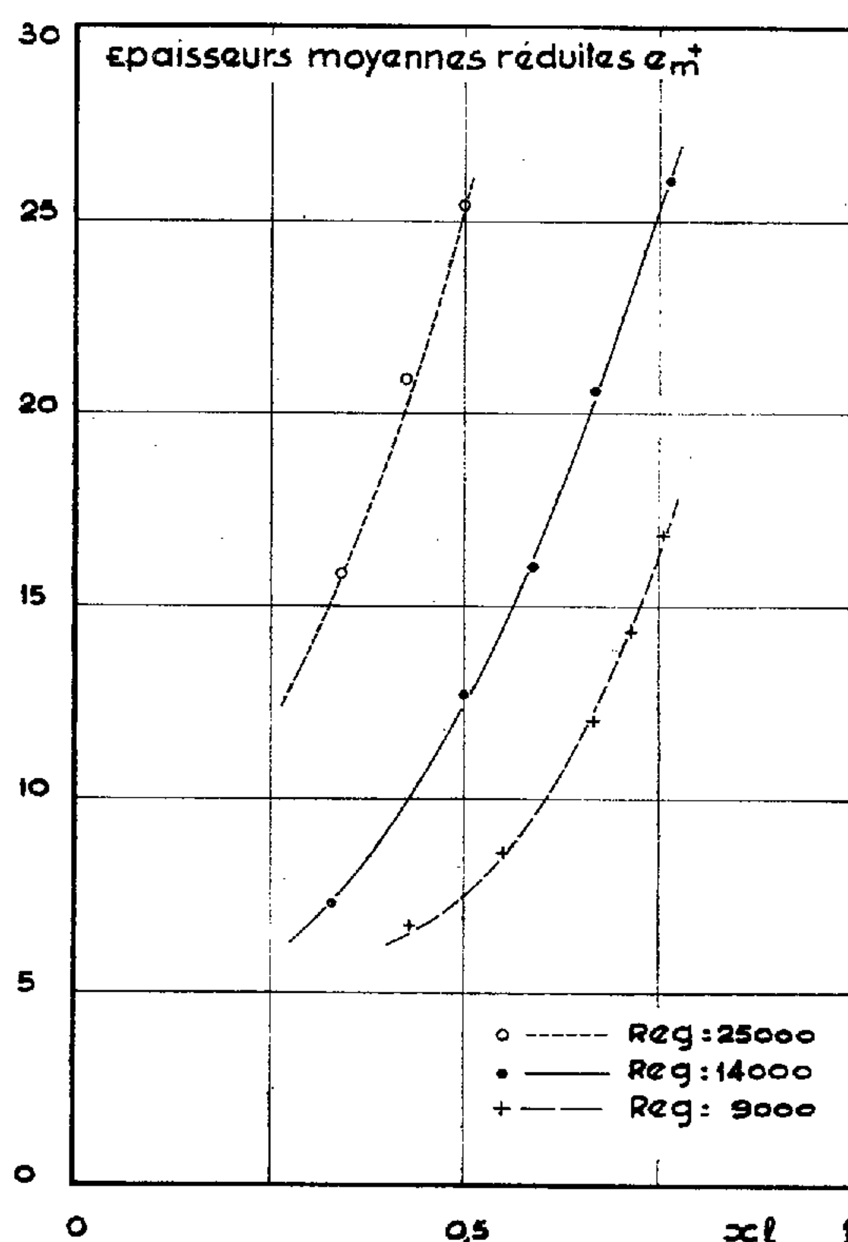


Fig. 4.

Fig. 3. — Résultats des mesures des dimensions des rides, pour trois débits massiques de gaz, en fonction de x_l.

Fig. 4. — Épaisseurs réduites moyennes, pour trois débits massiques de gaz, en fonction de x_l.

sur la plus grande partie de son épaisseur, sa turbulence augmentant ne surface quand x_l croît, et cela d'autant plus vite que le débit de gaz est plus grand.

Dans une publication ultérieure, on tentera une interprétation physique de l'augmentation du coefficient de transfert thermique constatée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Huyghe, H. Mondin et J. Villeneuve, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3015.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnéto-optiques du gadolinium.*
Note (*) de M. **Michel Auphan**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

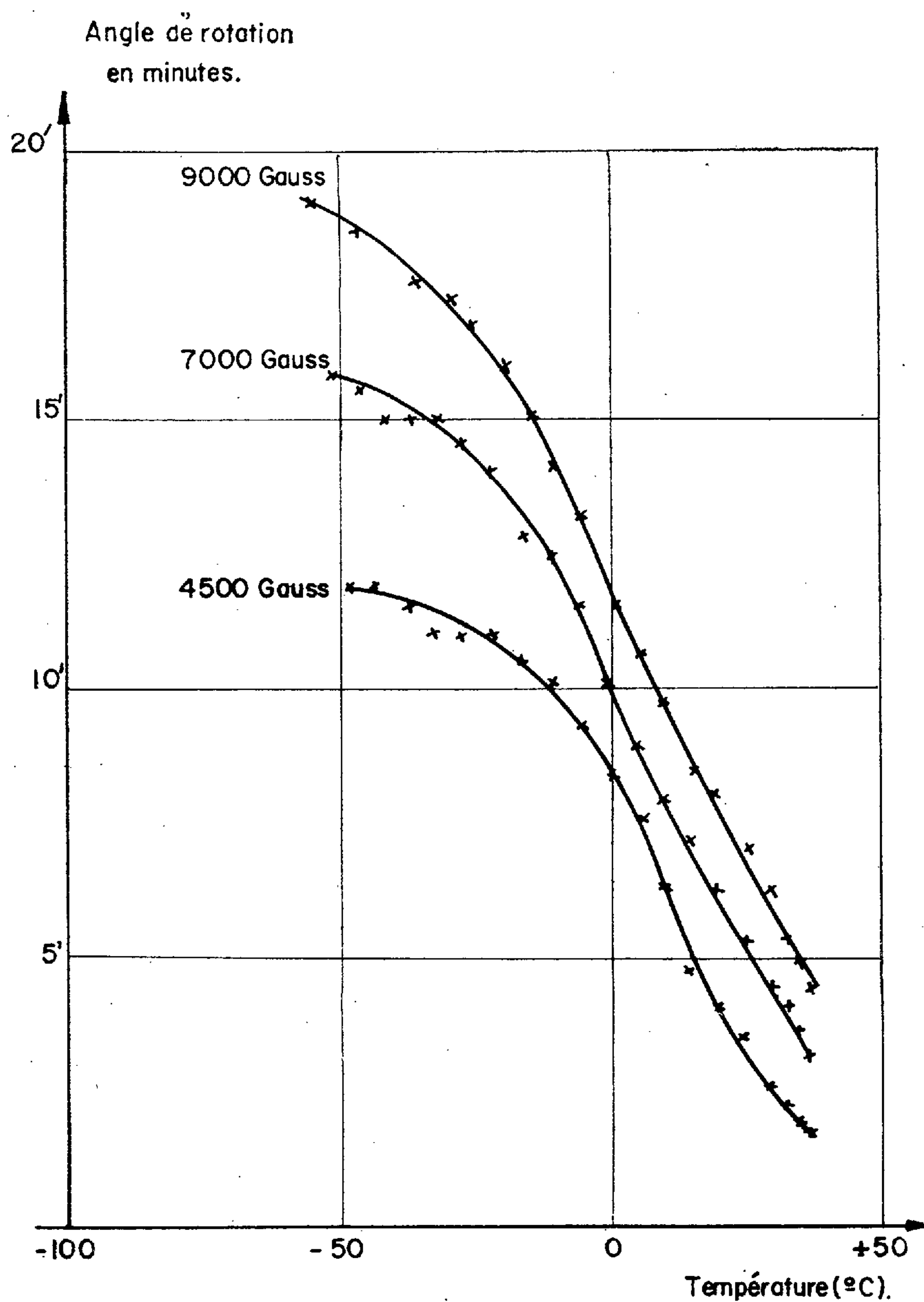
Mesure de la constante de l'effet magnéto-optique de Kerr pour le gadolinium.

Le gadolinium est un métal ferromagnétique dont le point de Curie est de 17°C. Ses propriétés magnétiques ont été mesurées pour la première fois par MM. Georges Urbain, Pierre Weiss et Félix Trombe (1). Depuis, d'autres chercheurs s'étaient efforcés de mesurer la variation avec la température des différentes grandeurs liées au magnétisme (2). Jusqu'à présent on n'était pas parvenu à mesurer l'effet magnéto-optique de Kerr (rotation du plan de polarisation de la lumière réfléchie par un métal ferromagnétique) sur le gadolinium nu, étant donné son extrême oxydabilité même sous des vides de l'ordre de 10^{-6} mm Hg (3).

Nous avons pu effectuer cette mesure sur une couche mince de gadolinium obtenue par évaporation sous vide et protégée par du monoxyde de silicium. Cette méthode présente un inconvénient, c'est que les angles de rotation obtenus sont fonction de l'épaisseur de la couche protectrice.

Cependant, si de telles mesures ne permettent pas de connaître la valeur absolue de la constante de l'effet magnéto-optique de Kerr pour le gadolinium, elle permet néanmoins de savoir comment cette constante varie avec la température et l'induction magnétique. La courbe ci-contre indique l'angle de rotation après réflexion en fonction de la température pour différentes inductions magnétiques. L'angle des rayons incidents et réfléchis avec la normale, était de 15°. Le champ magnétique étant normal à la couche de gadolinium, est égal à l'induction magnétique à l'intérieur de ce métal. La mesure n'a pas été faite en lumière monochromatique mais en utilisant toute la lumière émise par une lampe à filament de tungstène et susceptible d'impressionner le photomultiplicateur utilisé comme détecteur.

Les courbes ci-contre montrent bien que l'effet magnéto-optique de Kerr disparaît progressivement quand on élève la température. Mais cette décroissance est moins brutale qu'on ne pourrait le supposer.



COUCHE DE Gd. EVAPOREE

PROTEGEE AU SiO (ép0,05 μ)

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2132.

(2) W. D. Corner et F. Hutchinson, *Proc. Phys. Soc.*, 75, Pt 5, n° 485, 1960, p. 781-788.

(3) J. R. Holmes et F. J. Mc Clung, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 5, 1960, p. 356.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée, Paris.*)

MAGNÉTISME. — *Étude du processus de changement d'axe de facile aimantation du cobalt.* Note (*) de MM. **Yves Barnier**, **René Pauthenet** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

On montre expérimentalement et vérifie quantitativement que le changement d'axe de facile aimantation du cobalt s'effectue progressivement entre 518 et 598°K; à une température comprise entre ces limites, les aimantations spontanées sont suivant les génératrices d'un cône préférentiel; on étudie les modes d'aimantation correspondants.

Dans un cristal uniaxe parfait, en l'absence de champ extérieur, la position d'équilibre stable de l'aimantation spontanée J_s est définie par le minimum de l'énergie magnétocristalline; on représente celle-ci par l'expression approchée $W_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, où θ désigne l'angle entre J_s et l'axe *c*. En général, θ est égal à 0 ou $\pi/2$. J. Smit fit remarquer [1] que si K_1 et K_2 satisfont à l'inégalité $0 < -K_1/2K_2 < 1$, le minimum de W_k définit une position d'équilibre de J_s faisant l'angle $\theta_0 = \arcsin\sqrt{-K_1/2K_2}$ avec l'axe *c*; les aimantations spontanées sont alors dirigées suivant les génératrices de deux cônes préférentiels, opposés par le sommet, d'angle au sommet θ_0 (*fig.* 1 *b*). Les variations thermiques des constantes d'anisotropie du cobalt [2] montrent que cette condition y est réalisée entre 518 et 598°K.

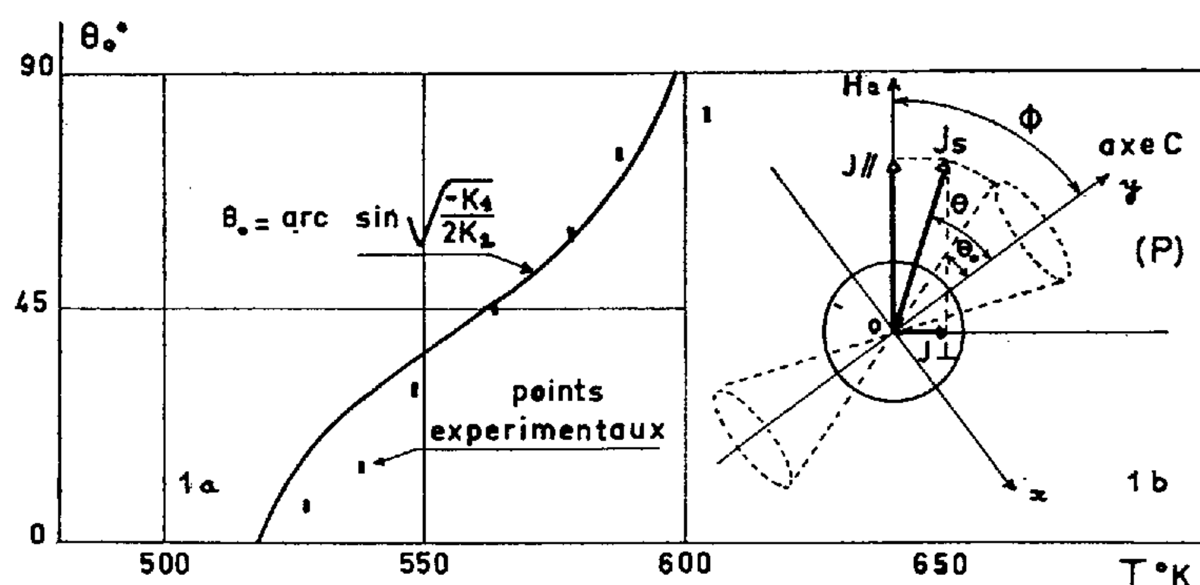


Fig. 1.

Nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement cet angle θ_0 dans un cristal de cobalt. Dans l'entrefer d'un électroaimant de mesure des aimantations par extraction axiale est placé un circuit induit constitué de trois bobines dont les axes sont à 90° les uns des autres; l'un de ces axes est suivant celui de l'électroaimant. On place au centre des bobines un monocristal de cobalt de forme sphérique. On oriente l'axe *c* de manière à ce qu'il fasse l'angle Φ avec le champ H_e; on cherche la température pour laquelle θ_0 est égal à Φ. Le champ appliqué est suffisamment fort pour n'avoir plus qu'une phase de domaines élémentaires mais pas trop élevé

pour ne pas être trop près de la saturation; des champs entre 6 000 et 14 000 Oe sont adaptés à ces mesures. Par suite de la faible anisotropie dans le plan de base, l'expérience montre que le processus d'aimantation s'effectue dans un plan P parallèle aux directions du champ et de l'axe *c*; on rapporte ce plan au système d'axes rectangulaires xOy avec Oy suivant l'axe *c*. En faisant tourner l'échantillon, on annule la composante de l'aimantation dans l'une des deux bobines d'axe perpendiculaire à H_e; on mesure au moyen des deux autres les composantes $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ de l'aimantation parallèlement et perpendiculairement à H_e. Le champ étant main-

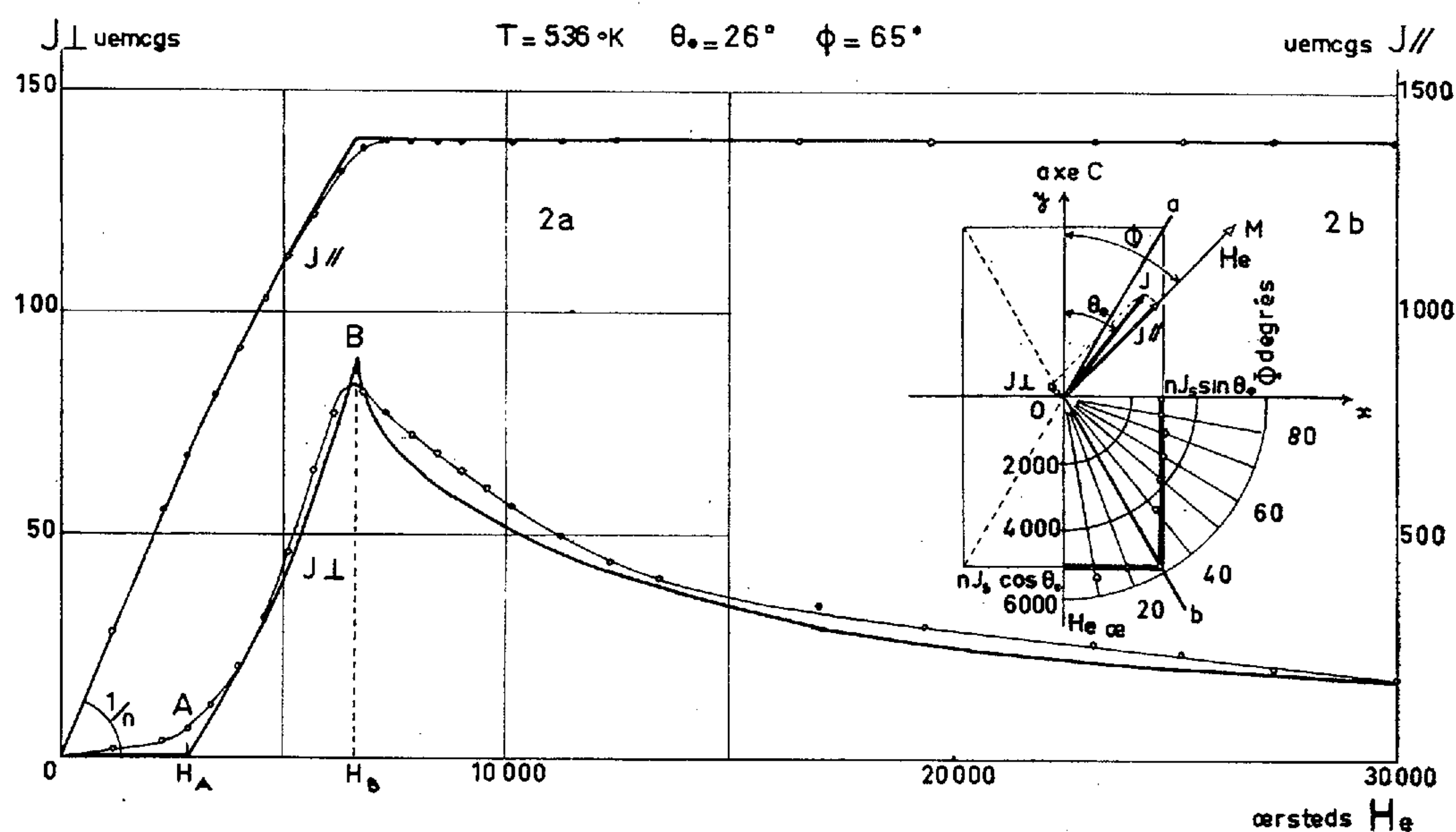


Fig. 2.

tenu constant, si l'on fait croître la température, $J_{\perp}$ décroît, s'annule pour $\theta_0 = \Phi$ et change de signe pour $\theta_0 > \Phi$. Connaissant Φ, en notant la température T pour laquelle $J_{\perp}$ s'annule, on déduit la variation (θ_0, T) (*fig.* 1 *a*); la courbe en trait plein représente la variation théorique $\left(\arcsin\sqrt{-K_1/2K_2}, T\right)$ déduite des variations thermiques de K_1 et K_2 [2]. L'accord est satisfaisant.

Nous avons étudié dans cette zone de changement d'axe de facile aimantation, les variations des composantes $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ de l'aimantation résultante J en fonction de H_e (*fig.* 2 *b*). L'allure des courbes (*fig.* 2 *a*), relatives au cas où $\Phi > \theta_0$, s'interprète par le mécanisme des phases [3], en considérant trois modes d'aimantation différents. Le premier mode correspond aux champs faibles; les variations d'aimantation sont dues uniquement aux déplacements de parois; le champ intérieur est nul; l'aimantation J est parallèle et proportionnelle à H_e; la susceptibilité est égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant de la sphère; $J_{\perp}$ est nul. Ce processus se poursuit jusqu'au champ H_A pour lequel le

volume de l'échantillon est divisé en deux phases de domaines élémentaires dans lesquels les aimantations spontanées sont parallèles aux directions Oa et Ob (*fig.* 2 *b*), intersections des cônes préférentiels avec P; la composante de l'aimantation suivant Ox est alors $J_s \sin\theta_0$ et celle suivant H_A est $nJ_s \sin\theta_0$. Lorsque H_e croît, la variation d'aimantation se fait suivant un mode à deux phases; le champ intérieur est perpendiculaire à l'axe c; les proportions relatives des phases varient; l'aimantation résultante s'écarte de H_e, $J_\parallel$ et $J_\perp$ croissent avec H_e. Ce mécanisme se poursuit jusqu'au champ H_B pour lequel une des phases disparaît. Pour des champs supérieurs à H_B, la variation d'aimantation résulte uniquement des rotations de l'aimantation spontanée dans la direction de H_e, $J_\parallel$ croît et $J_\perp$ décroît. Les courbes calculées rendent bien compte de ces trois modes d'aimantation.

Nous avons représenté, en coordonnées polaires, la variation (H_A, Φ) (*fig.* 2 *b*); la détermination expérimentale de H_A est faite par extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses de la portion AB des courbes $(J_\perp, H_e)$ (*fig.* 2 *a*). L'échantillon était porté à une température de 541°K pour laquelle $\theta_0 = 30°$. On vérifie que, pour $\Phi > \theta_0$, la projection de H_A sur Ox est indépendante de Φ et égale à $nJ_s \sin\theta_0$ alors que pour $\Phi < \theta_0$ la projection de H_A sur Oy est $nJ_s \cos\theta_0$. Pour tout champ $H_e = OM$, dont l'extrémité M est à l'intérieur du cylindre de rayon $nJ_s \sin\theta_0$, limité par les deux plans $y = \pm\, nJ_s \cos\theta_0$, l'aimantation varie suivant le premier mode; le passage du premier au second mode s'effectue lorsque M est sur la surface du cylindre.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) J. Smit, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 360.

(2) Y. Barnier, R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 302.

(3) L. Neel, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Cycles dissymétriques anomaux dans le domaine de Rayleigh.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

On observe sur un acier des cycles d'hystérésis dissymétriques dans le domaine de Rayleigh, lorsque le tracé est effectué à la température T_b, après désaimantation à la température T_a, dans le cas où $T_b > T_a$.

Nous avons montré dans les Notes antérieures ([1]), ([2]), dont nous reprenons les notations, que, sur un acier, l'aimantation $J\left(\underline{T_a T_b}\right)$ correspondant à une isotherme de première aimantation tracée à la température T_b après désaimantation à la température T_a est plus grande que l'aimantation $J\left(\underline{T_b}\right)$, représentant la courbe de première aimantation tracée à T_b après désaimantation à T_a dans le cas où $T_b > T_a$. Cet effet de la grande susceptibilité anomale de la première aimantation entraîne toujours la dissymétrie des cycles d'hystérésis tracés dans le domaine de Rayleigh.

Sur la figure 1 sont représentées les dissymétries des cycles d'hystérésis que nous avons observées sur un fil d'acier dans le cas où T_a est — 196°C, température de l'azote liquide et T_b + 20°C. Nous avons une grande susceptibilité anomale correspondant à la courbe de première aimantation et une grande aimantation rémanente sur la branche descendante de premier cycle d'hystérésis.

Désignons par $Y(T_{-196}\,T_{20})$ les valeurs des différences de $J\left(\underline{T_{-196}T_{20}}\right)$ et de $J\left(\underline{T_{20}}\right)$:

$$Y(T_{-196}\,T_{20}) = J\left(\underline{T_{-196}\,T_{20}}\right) - J\left(\underline{T_{20}}\right),$$

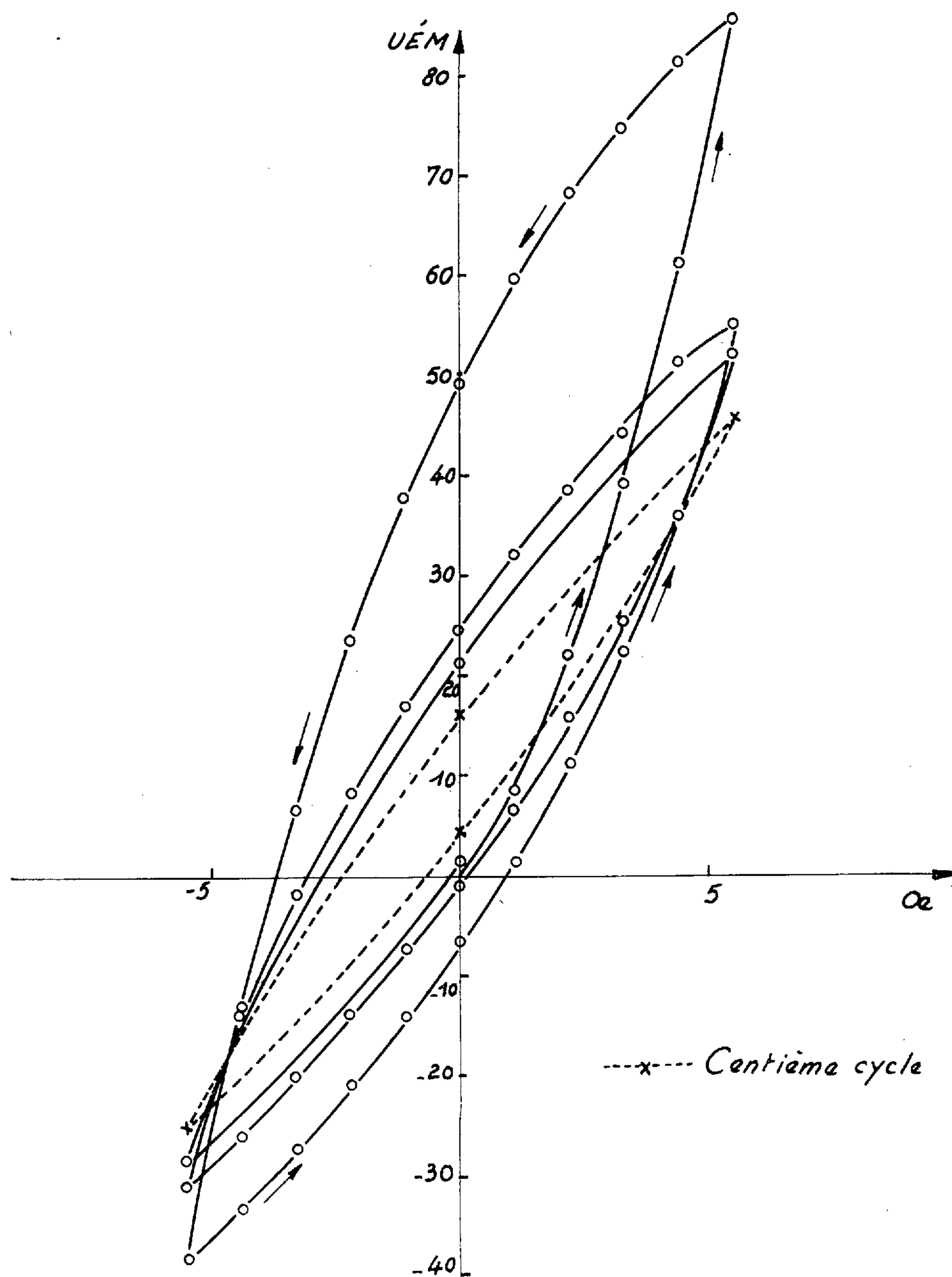
nous avons obtenu pour la première aimantation

$$\frac{Y(T_{-196}\,T_{20})}{J\left(\underline{T_{20}}\right)} \simeq 2{,}0.$$

Nous appelons $J_r\left(\underline{T_{-196}\,T_{20}}\right)$ la rémanente à la branche descendante de premier cycle de $J\left(\underline{T_{-196}\,T_{20}}\right)$ et $J_r\left(\underline{T_{20}}\right)$ celle de $J\left(\underline{T_{20}}\right)$, nous avons

$$\frac{J_r\left(\underline{T_{-196}\,T_{20}}\right)}{J_r\left(\underline{T_{20}}\right)} \simeq 8{,}9.$$

On remarque que les champs magnétiques correspondant à une aimantation nulle sont tout à fait différents, sur la branche descendante et sur la branche montante. Le cycle d'hystérésis tend vers un cycle limite lorsque le nombre de cycles augmente. Nous avons porté sur la même figure le 100e cycle où les deux aimantations rémanentes sont de signe positif, tandis que les deux champs correspondant à une aimantation nulle sont de signe négatif.



Si la première application du champ magnétique après la variation de la température est effectuée en sens contraire, tous les caractères des dissymétries des cycles d'hystérésis sont inversés.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 860.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *L'effet Procopiu dans le cas des couches minces de fer obtenues par voie électrolytique.* Note (*) de MM. **Vasile Tutovan** et **Ilie D. Bursuc**, transmise par M. Louis Néel.

St. Procopiu a observé en 1930 qu'une bobine à spires nombreuses coaxiale à un fil de fer est le siège d'une f. é. m., quand on fait passer par le fil un courant alternatif I_a d'une intensité qui dépasse une certaine valeur I_0 qui crée un champ d'intensité H_0 égale à celle du champ coercitif H_c de la substance dont est constitué le fil ([1]). Le phénomène est mis en évidence — après avoir été (ou non) amplifié et redressé — à l'aide d'un galvanomètre. Ce phénomène a été étudié par d'autres physiciens, ainsi que nous l'avons précisé dans une Note antérieure ([2]) et certains d'entre eux l'ont nommé « effet Procopiu » ([3]). Le phénomène n'a pas lieu si le fil de fer n'est pas soumis également à un champ longitudinal continu H_l; cela constitue la deuxième condition d'apparition du phénomène ([4]). Celui-ci a été étudié dans le cas des fils de fer de diamètres différents aussi bien en fonction de H_l qu'en fonction de la traction (σ kg/mm^2) exercée sur le fil ([5]).

Nous présentons dans cette Note les résultats de nos expériences effectuées sur l'effet Procopiu (exprimé par la déviation α indiquée par le galvanomètre) pour des couches de fer d'une épaisseur de 0,26 à 4,5 μ obtenues par voie électrolytique, quand l'échantillon est soumis à l'action d'un champ H_l, ou à une traction σ (ou pression) variable.

Les couches sont obtenues au moyen de l'électrolyte indiqué par Ch. Maurain ([6]). La cathode est toujours constituée par un fil de cuivre de 0,8 mm de diamètre. Le fil disposé selon l'axe du cylindre est suspendu de manière à en éviter la torsion.

Le phénomène est détecté par une bobine BI de 1 cm de longueur, d'un diamètre extérieur de 10 mm et d'un nombre de $N = 10^4$ spires. On peut voir sur le schéma de la figure 1 la disposition de la bobine induite BI et de la bobine d'aimantation BM, à l'aide de laquelle on a pu réaliser un champ magnétisant continu H_l, parallèle à l'axe du fil et d'une intensité variable. Le phénomène est indiqué par un galvanomètre g à $K = 10^{-9}$ A/mm/m, après avoir été amplifié de 500 fois au maximum et redressé ensuite au moyen de cellules de cuproxyde montées en ponts.

Résultats obtenus. — Le phénomène varie en fonction du champ circulaire alternatif H_a, produit par le courant alternatif I_a qui parcourt le fil de cuivre sur lequel s'est déposée la couche de fer, à un champ H_l égal à la composante verticale H_v du champ magnétique terrestre, ainsi que l'indiquent les courbes de la figure 2. L'allure de ces courbes est la même que pour les échantillons sous forme de fils. La couche la plus mince qui

présente encore le phénomène à la valeur maximale de H_a (25 Oe), créée par la valeur maximale de I_a qui n'échauffe pas sensiblement le fil et à l'amplification maximale de 500, a une épaisseur de 260 mμ.

On peut donc conclure que dans les conditions des expériences que nous avons effectuées, l'épaisseur critique des couches de fer déposées électrolytiquement est au maximum de 260 mμ.

La valeur du champ H_0 qui fait apparaître le phénomène en présence de H_l, ainsi que l'indique la figure 2, augmente quand l'épaisseur d de la couche diminue. En admettant l'hypothèse mentionnée [1] que $H_0 = H_c$, les résultats obtenus seraient en concordance avec la théorie du champ coercitif pour des couches minces, selon laquelle $H_c \sim 1/d$.

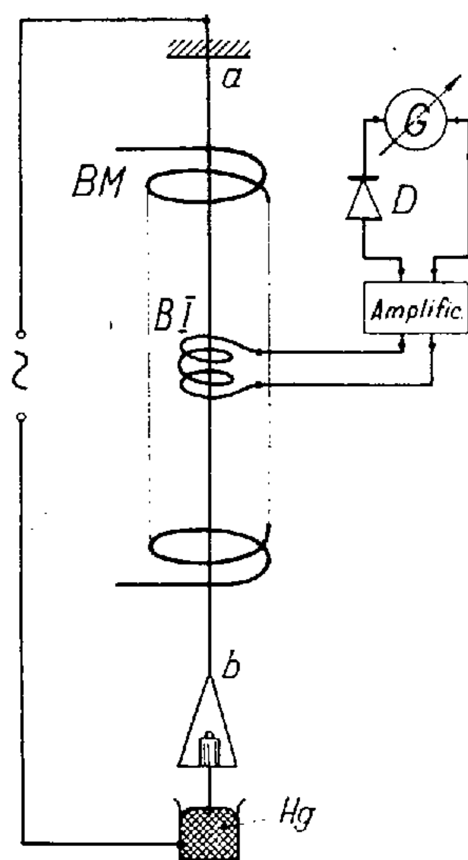


Fig. 1.

Si l'on maintient H_a constant et qu'on varie H_l, l'effet Procopiu pour des couches minces varie comme dans le cas des échantillons sous forme de fils, en présentant un maximum pour une certaine valeur de $H_l = H_{l\max}$. Si l'on trace les courbes $\alpha = f(H_a)$ la couche étant soumise à un champ longitudinal $H_l = H_{l\max}$, les courbes se déplacent vers la gauche, c'est-à-dire que le phénomène commence à une valeur plus petite de H_0 : la courbe pointillée l' de la figure 2 (elle correspond à la courbe l de la même figure). Comme le champ coercitif de la couche de fer est resté le même, tandis que le phénomène commence à H_0 de valeurs différentes lorsque H_l a différentes valeurs, il résulte que pour des couches minces, le début du phénomène dépend de H_c, de façon plus compliquée qu'on ne le supposait.

Dans ces conditions on a constaté que la valeur de l'épaisseur critique pour les couches de fer déposées électrolytiquement est de 180 mμ.

Si l'on soumet à la traction le fil-support, on constate que le phénomène diminue lorsque σ augmente.

Les couches de fer déposées sur les supports sous forme de fils, permettent d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques de la couche : On soumet, dans ce but, le fil de cuivre à une traction de 16 kg/mm² et la couche de fer se forme, en maintenant le fil-support à cette tension mécanique. Si H_a reste constant et si l'on diminue la traction à laquelle est soumis le fil, on constate que le phénomène augmente (*fig.* 3) jusqu'à ce que $\sigma = 0$. En augmentant de nouveau σ, on

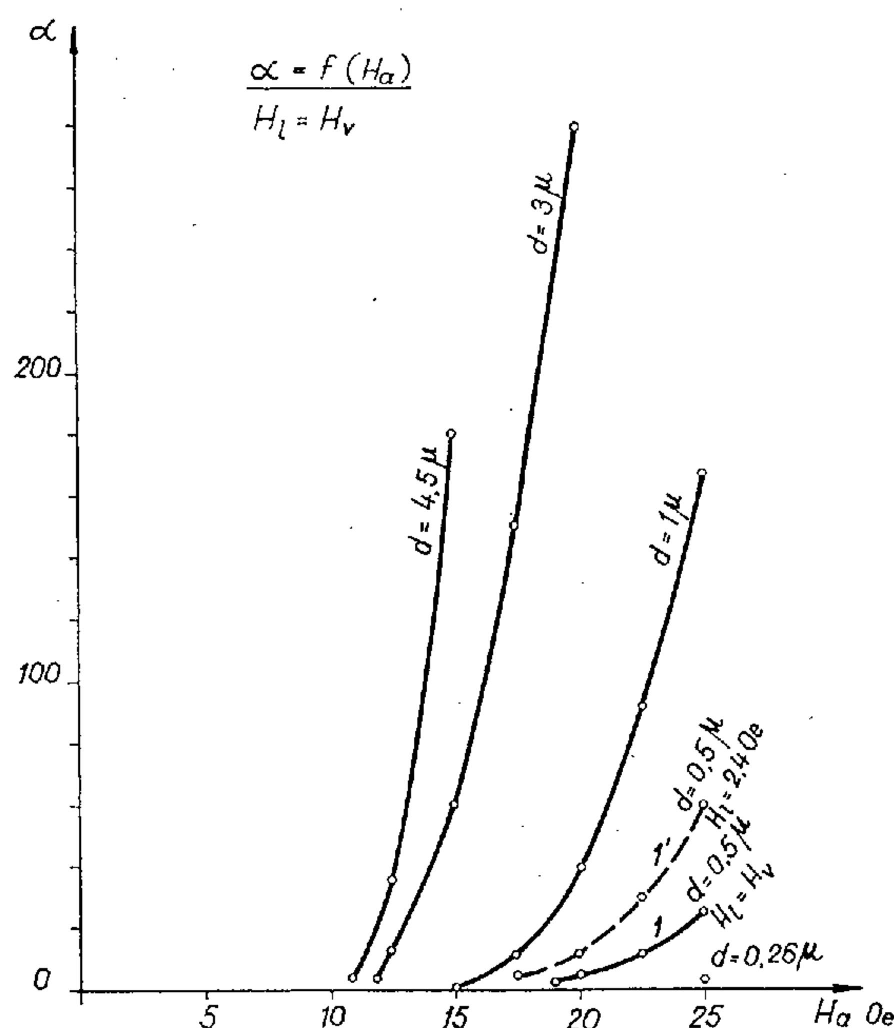


Fig. 2.

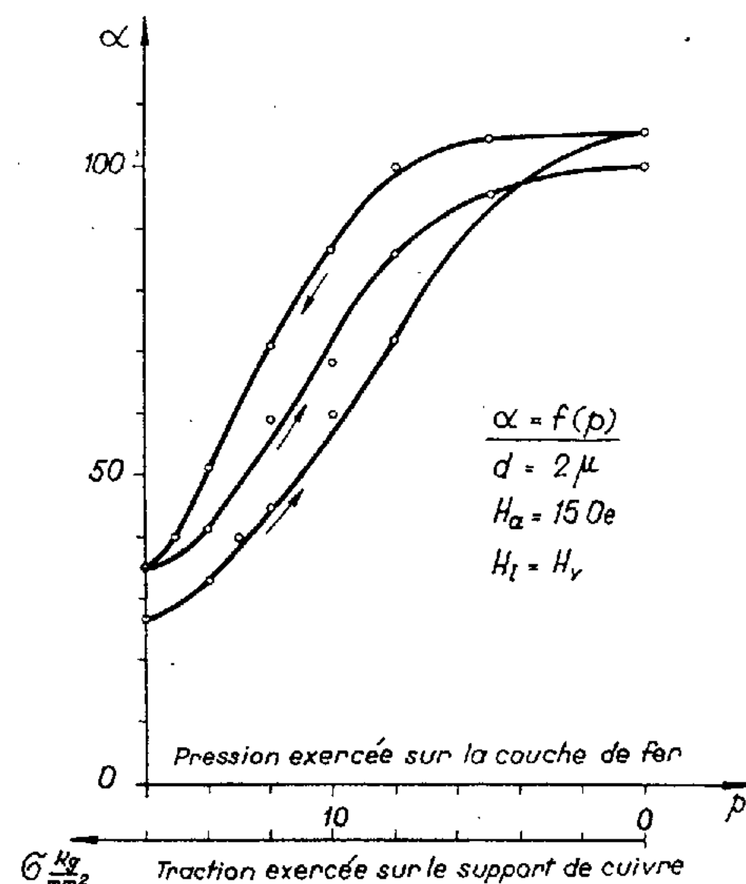


Fig. 3.

obtient la courbe de la figure 3, qui montre l'existence d'une hystérésis assez prononcée. Dans la dernière figure, la pression exercée sur la couche s'exprime, non par sa propre valeur, mais par la traction exercée sur le fil-support.

On constate donc que la traction et la pression ont des effets contraires sur le phénomène en déterminant des directions de faible aimantation perpendiculaires entre elles. Les couches de fer de cette épaisseur ont donc un axe de faible aimantation perpendiculaire à la surface de la couche conformément aux travaux de Crittenden et de Kittel.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) St. Procopiu, *J. Phys. Rad.*, 1, 1930, p. 306.
(2) V. Tutovan, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 940.
(3) Th. Hofbauer et K. M. Koch, *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 409.
(4) St. Procopiu et V. Tutovan, *Stud. şi cerc. şt. Acad. R. P. R., Fil. Iaşi*, 2, 1951, p. 143.
(5) St. Procopiu et V. Tutovan, *Rev. de Phys., Acad. de la R. P. R.*, 1, 1956, p. 63 et *Bul. şt. Acad. R. P. R.*, 6, 1954, p. 311.
(6) Ch. Maurain, *J. Phys. Rad.*, 10, 1901, p. 123; 1, 1902, p. 90 et 151.

(*Laboratoire d'Électricité de l'Université de Jassy.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de la phase* $\beta_2^{(1)}$ *du composé* $Mn_{38}Pd_{62}$. Note (*) de M. **Roger Wendling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Trempé de 1 200°C, le composé $Mn_{38}Pd_{62}$ possède les caractères d'un antiferromagnétique, avec un maximum aigu de la susceptibilité à 220°C. Au cours d'un recuit à 450°C, les susceptibilités aux diverses températures augmentent et deviennent fortement dépendantes du champ. Par un champ élevé on induit des anisotropies rémanentes de la susceptibilité.

Traitements thermiques. — Les mesures magnétiques ont été précédées par les traitements thermiques suivants : *a.* une trempe de 1200°C dans un mélange d'eau et de glace. La substance présente alors les propriétés caractéristiques d'un anti-ferromagnétique ordinaire avec un maximum aigu de la susceptibilité à 493°K ([2]); *b.* un recuit à 450°C Au cours de ce recuit, les susceptibilités, mesurées dans un champ de 5 400 Oe, augmentent dans leur ensemble. χ_{sp} à température ambiante tend vers une valeur limite de $750 . 10^{-6}$, pratiquement atteinte au bout de 10 jours.

Propriétés magnétiques. — La variation de σ en fonction de la température (*fig.* 1) a été mesurée dans divers champs pour *t* croissant. Dans les champs dont nous disposons, σ passe par un maximum suivi d'une décroissance rapide. Au-dessus de 240°C, σ/H est indépendant du champ.

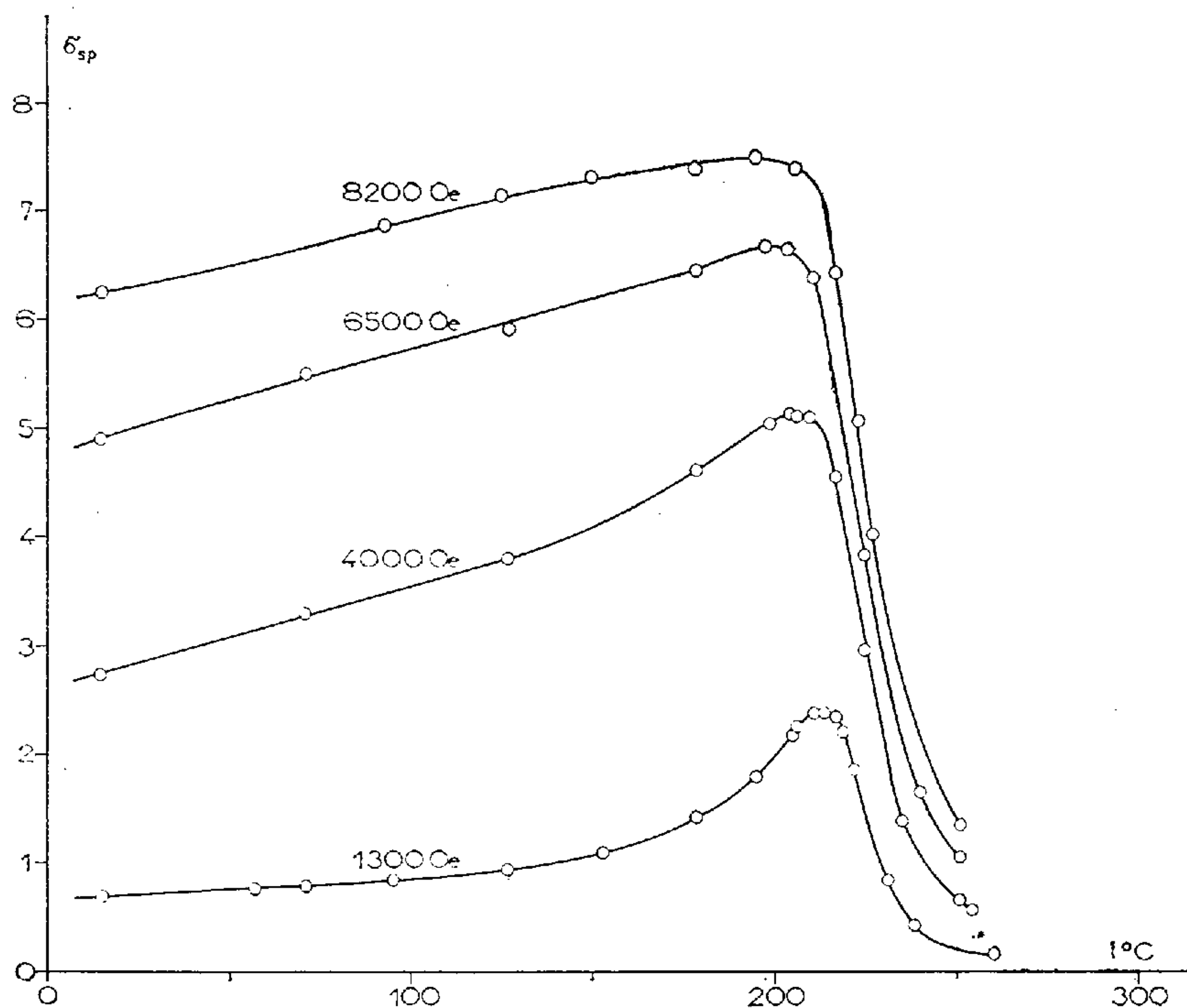


Fig. 1

Les isothermes $\sigma/H = f_T(H)$ (*fig.* 2) ont été obtenues en mesurant par champs croissants. Chaque variation entre 0 et 8 200 Oe a été précédée d'un échauffement au-dessus de 240°C.

Un champ suffisamment élevé induit dans la substance une anisotropie de la susceptibilité, ce qui se manifeste par les faits suivants :

1° La substance ayant été chauffée au-dessus de 240°C, une première variation de la susceptibilité $\chi_{20°,H}$ à 20°C dans des champs H croissants se fait suivant la courbe (*a*) de la figure 3. Lorsque cette première aiman-

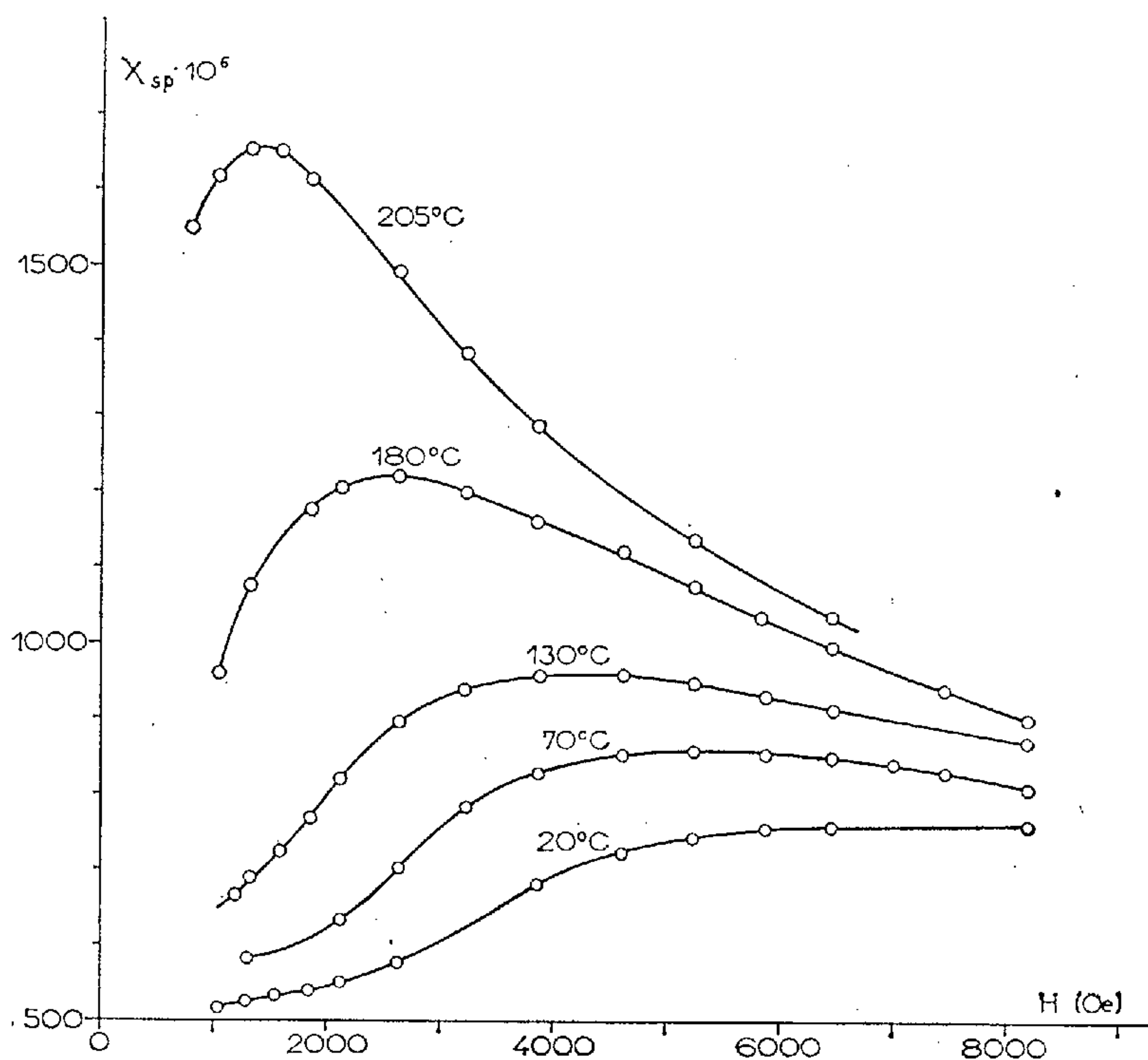


Fig. 2

tation est limitée à la valeur supérieure H du champ, la variation de χ dans des champs $h \leq H$ se fait suivant une courbe $b(H)$, qui ne dépend que de H et qui est réversible dans la mesure où l'on procède par cycles pour h décroissant.

2° Après une première aimantation de 0 à H, la susceptibilité dans un champ $h < H$ présente une anisotropie : χ est maximal dans la direction H (parallèle ou antiparallèle) et minimal dans les directions perpendiculaires. Cette anisotropie est partiellement détruite par l'application du champ h perpendiculairement à la direction H.

3° Lorsque l'échantillon, initialement vierge de toute anisotropie, a subi l'action d'un champ H à une température $t > 20°C$, on mesure à l'ambiante dans les champs H et $-H$ une susceptibilité $\chi_{t,H}$ supérieure à la susceptibilité $\chi_{20°,H}$, correspondant sur la courbe (*a*) de la figure 3 à la valeur H du champ. La courbe (*a*) de la figure 4 représente la varia-

tion de $\chi_{t,H} - \chi_{20°,H}$ en fonction de t pour $H = 2\,000$ Oe. Nous n'avons constaté aucune dépendance de $\chi_{t,H}$ en fonction de la durée d'application du champ H, lorsqu'on considère des temps supérieurs à quelques dizaines de secondes.

4° Lorsque l'échantillon, initialement vierge de toute anisotropie, est refroidi dans un champ H depuis une température $t > 20°C$ jusqu'à l'ambiante, on mesure à 20°C, dans les champs H et $-H$ une susceptibilité thermorémanente $\chi(t, H, 20°C)$ supérieure à $\chi_{20°,H}$. La courbe (*b*) de la

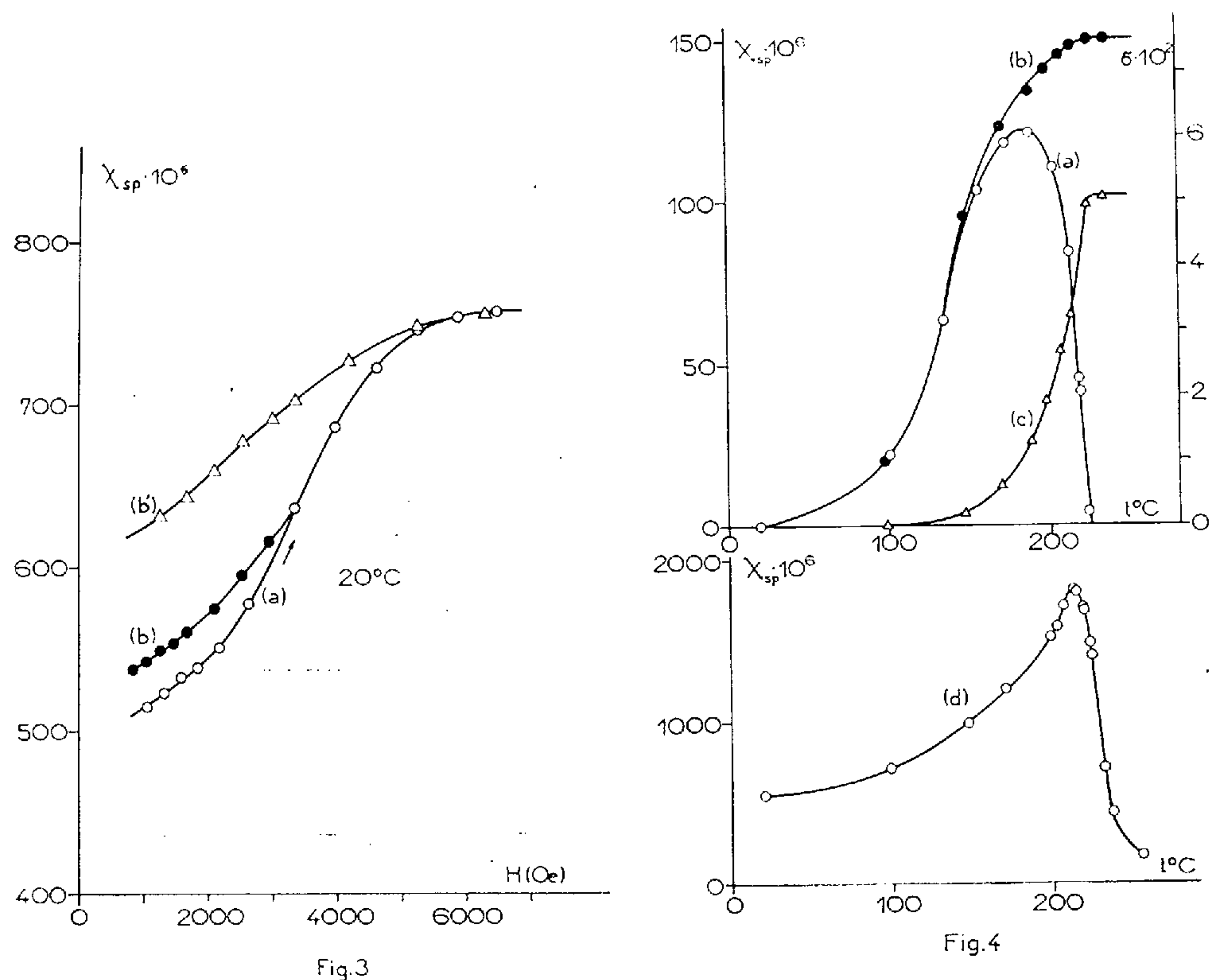


Fig. 3

Fig. 4

figure 4 représente $\chi(t, H, 20°C) - \chi_{20°,H}$ en fonction de t pour $H = 2\,000$ Oe. Cette susceptibilité thermorémanente est accompagnée d'une aimantation thermorémanente parallèle à H et de même sens, soit $\sigma(t, H, 20°C)$ ([3]). La courbe (*c*) de la figure 4 donne la variation en fonction de t de ce qui subsiste de cette quantité après application à 20°C du champ de mesure $-H$ ([3]). La courbe (*d*) de la figure 4 représente la susceptibilité en fonction de t dans le champ $H = 2\,000$ Oe. Chaque mesure a été précédée d'un échauffement au-dessus de 240° C.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) E. Raub et W. Mahler, *Z. Metallkunde*, 45, 1954, p. 430.

(2) R. Wendling, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3207.

(3) L. Néel, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

COUCHES MINCES. — *Effet Hall des couches minces de cobalt.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Henri Daridon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Après avoir subi un recuit prolongé à 400°C sous vide, l'effet Hall à saturation des couches minces de cobalt mesuré à la température ambiante, est trois à quatre fois plus faible qu'avant recuit, quoique toujours de signe positif (*fig.* 1).

Ce phénomène que nous avons toujours rencontré avec les dépôts métalliques est lié à l'augmentation du nombre de porteurs pendant le recuit, d'où une diminution du coefficient de Hall. La constante paramagnétique R_1 est nettement diminuée (*fig.* 2), cependant que la constante ordinaire R_0 qui était négative avant recuit (conductibilité résultante électronique) devient pratiquement nulle après recuit. Par conséquent, la contribution au coefficient R_0 des trous de la bande $3d$ est égale à la contribution des électrons de la couche $4s$, dans le modèle à deux bandes.

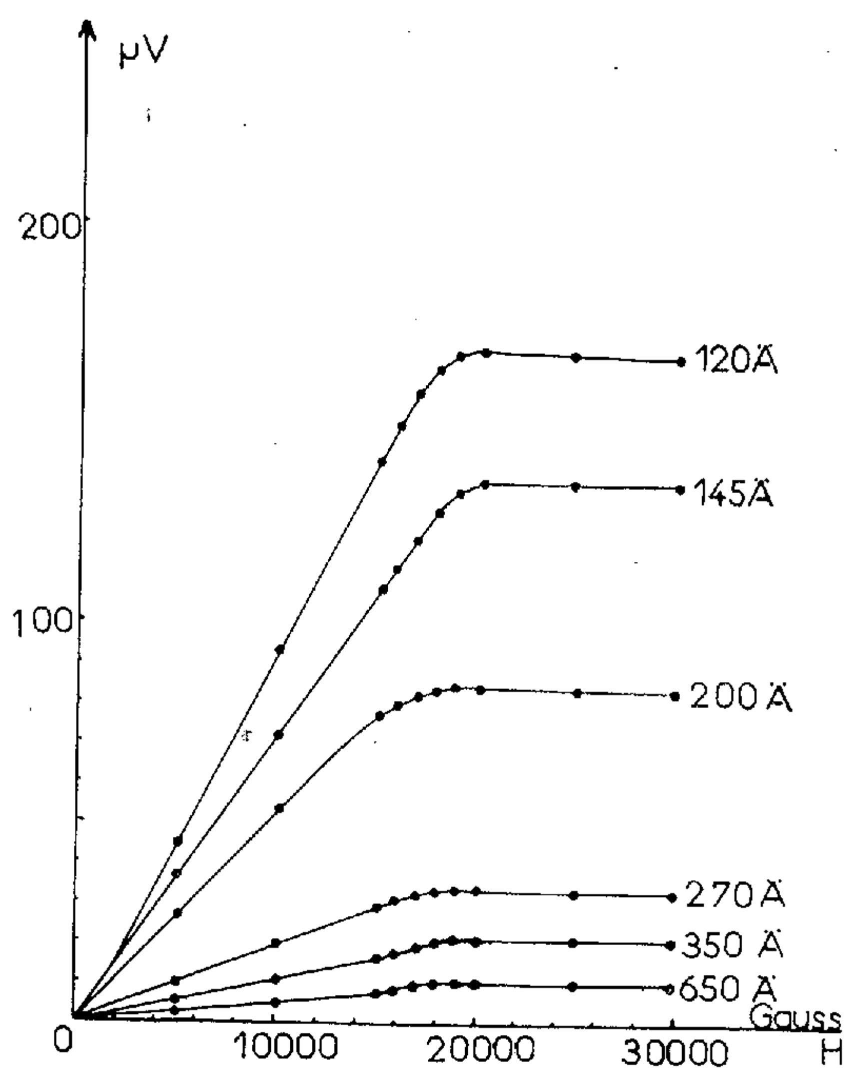


Fig. 1.

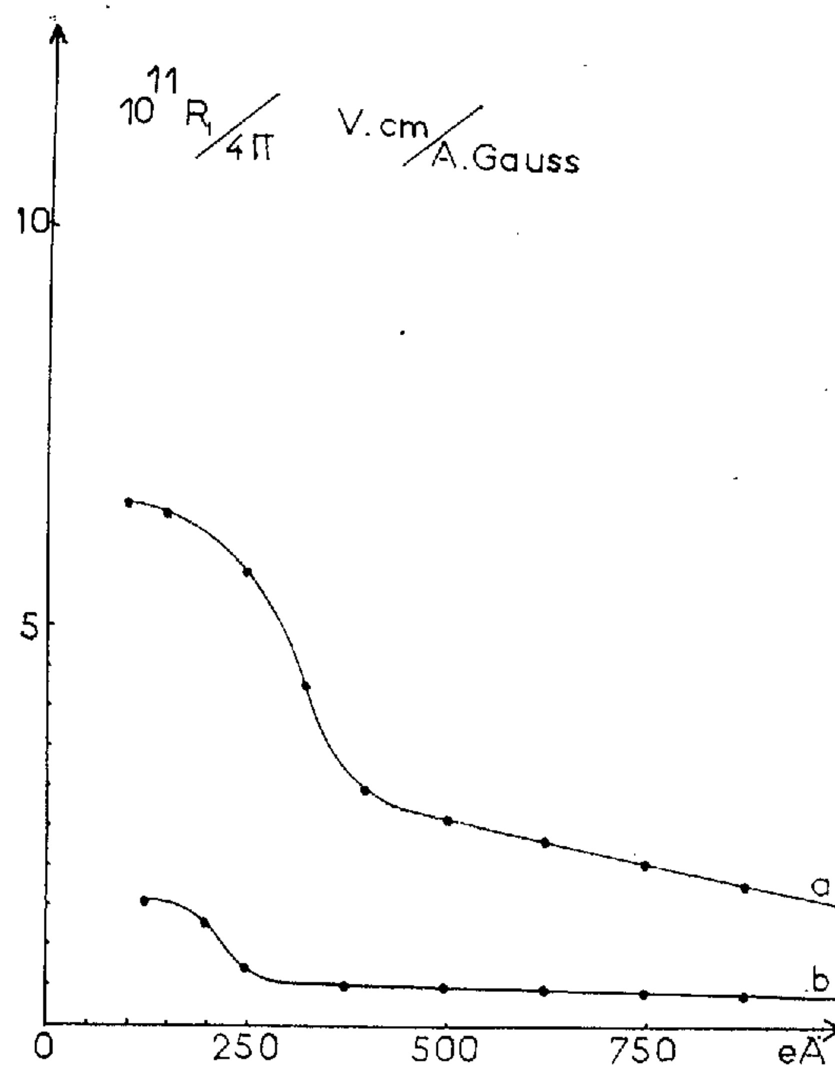


Fig. 2.

Toujours est-il que la saturation est sensiblement la même que celle assignée au cobalt massif 17 800 gauss, et que les phénomènes d'inversion de Hall que nous avons observés avant recuit ont complètement disparu. Les courbes passent toutes par l'origine. Nous ne donnons ici que les isothermes d'effet Hall (obtenus toujours sous vide) pour deux valeurs

d'épaisseurs 150 Å (*fig.* 3) et 400 Å (*fig.* 4). Il leur correspond en fonction de la température et pour quatre valeurs de champs; 600, 1200, 6 000 et 26 000 g, les courbes des figures 5 et 6. A partir de 300°C environ on

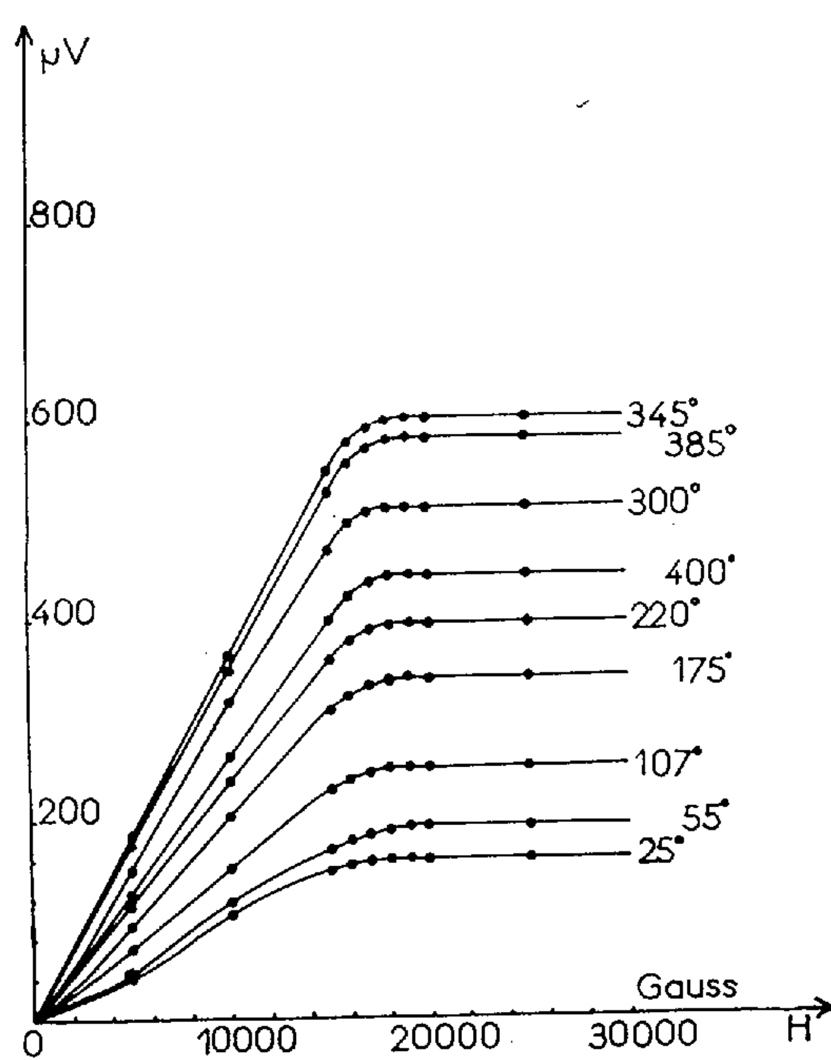


Fig. 3.

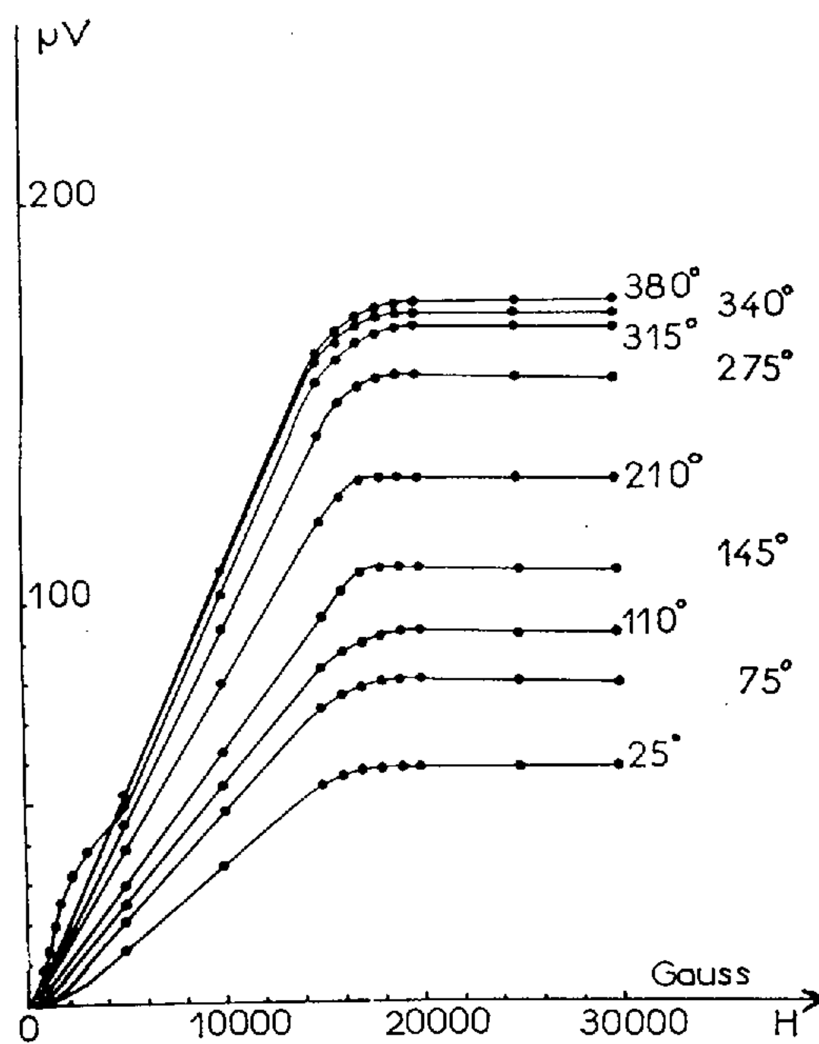


Fig. 4.

observe les anomalies provenant de la transformation phase hexagonale ⇌ phase cubique, bien réversibles et d'autant plus nettes que le

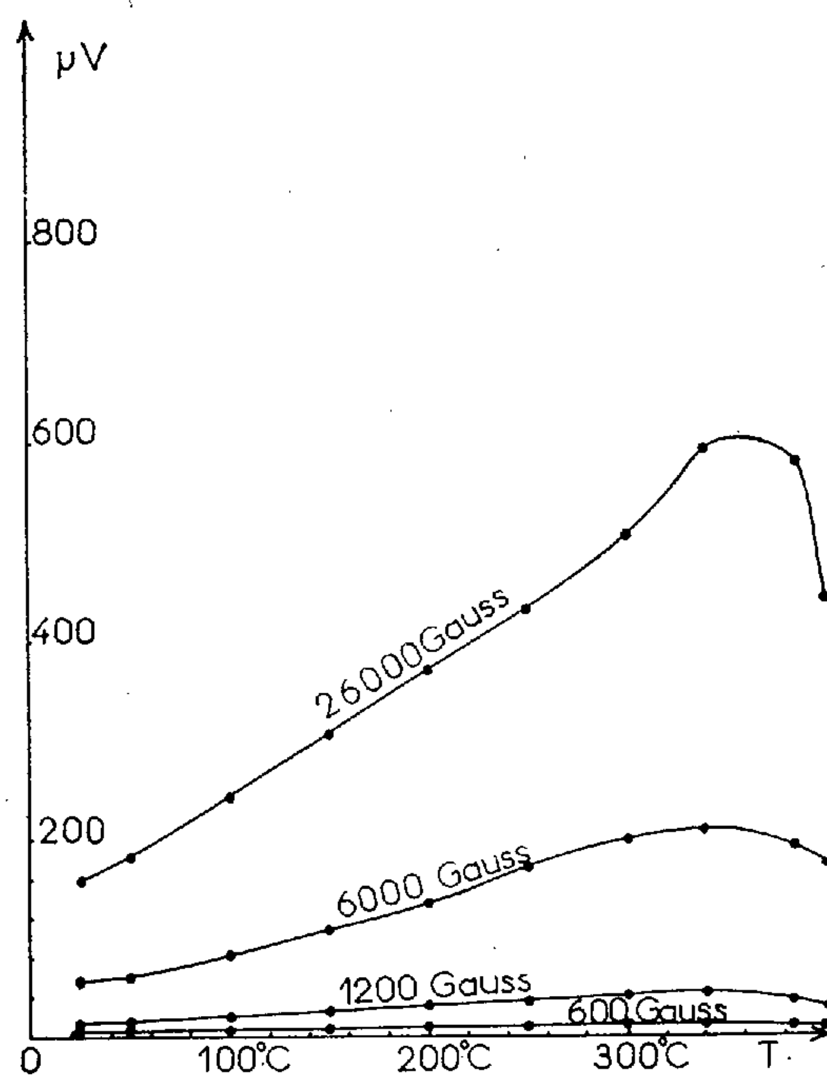


Fig. 5.

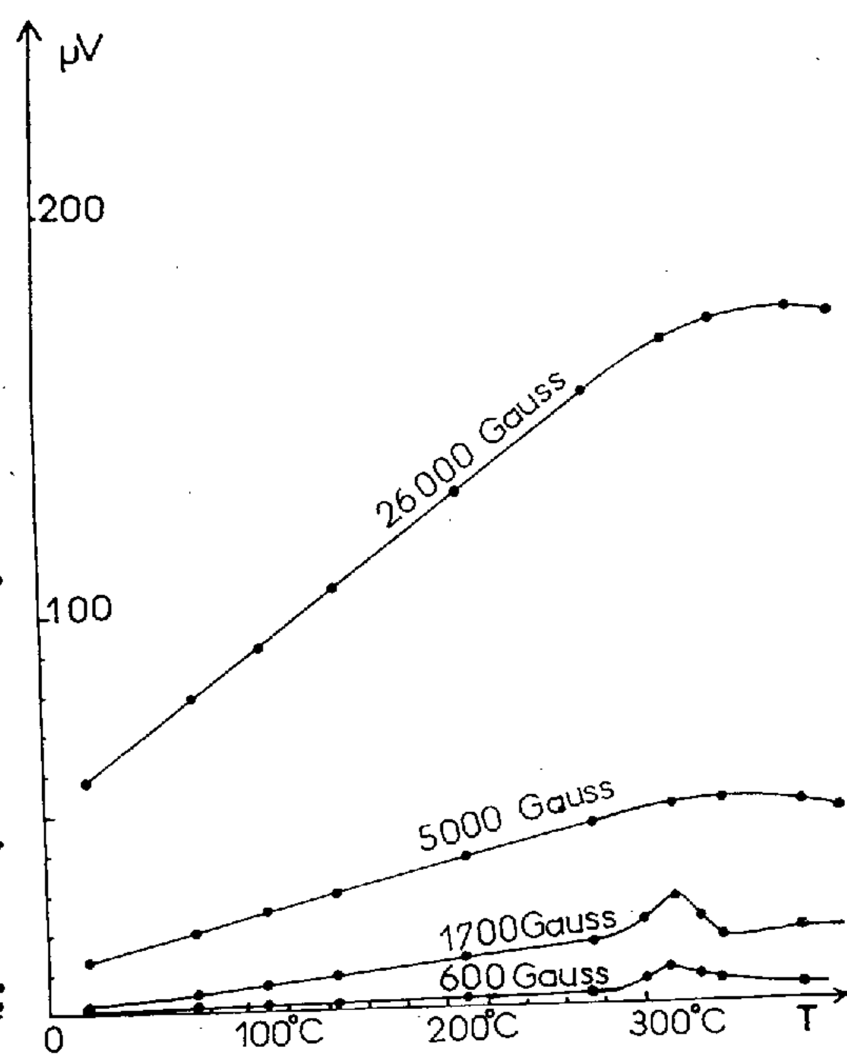


Fig. 6.

champ magnétique agissant est plus faible. Les deux phases (hexagonale et cubique faces centrées) sont ferromagnétiques. Il semble bien qu'on retrouve pour le cobalt en couches minces le phénomène magnétique déjà signalé par Masumoto, Honda et Shimizu en 1926 ([1]); seuls les points de transformation se situent à des températures plus basses dans le cas des dépôts de cobalt.

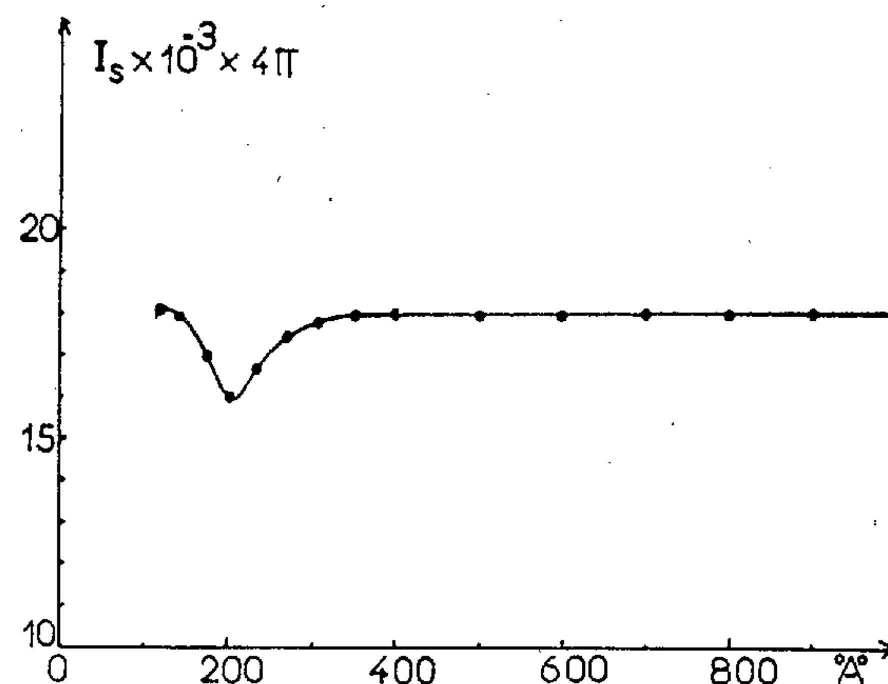


Fig. 7.

Enfin la courbe résistivité-épaisseur permet d'admettre comme libre parcours moyen apparent une valeur voisine de 140 Å et celle de la variation de I_s (intensité d'aimantation en fonction de l'épaisseur) (*fig.* 7) indique un maximum de champ coercitif vers 200 Å.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) Honda et Masumoto, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 20, p. 323-341; Masumoto, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ. Sendai*, p. 449-477; Honda et Shimizu, *Phil. Mag.*, 6, n° 10, p. 548-574, 642-661.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un nouveau pont de mesure d'admittance à asservissement électronique.* Note (*) de M. **Rémy Polaert**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le pont de mesure d'admittance que nous avons imaginé et mis au point fonctionne suivant un principe nouveau à notre connaissance.

Au lieu de comparer l'admittance inconnue à une admittance variable dont on ajuste la valeur, on compare le courant qui la traverse à ceux qui circulent à travers des éléments de référence fixe, soumis à des tensions d'amplitude variable.

L'appareil est entièrement électronique, et son fonctionnement automatique ne requiert aucun mouvement mécanique.

A. *Principe de la mesure.* — Le circuit de mesure comprend trois branches parallèles aux bornes desquelles est placé le détecteur (*fig.* 1).

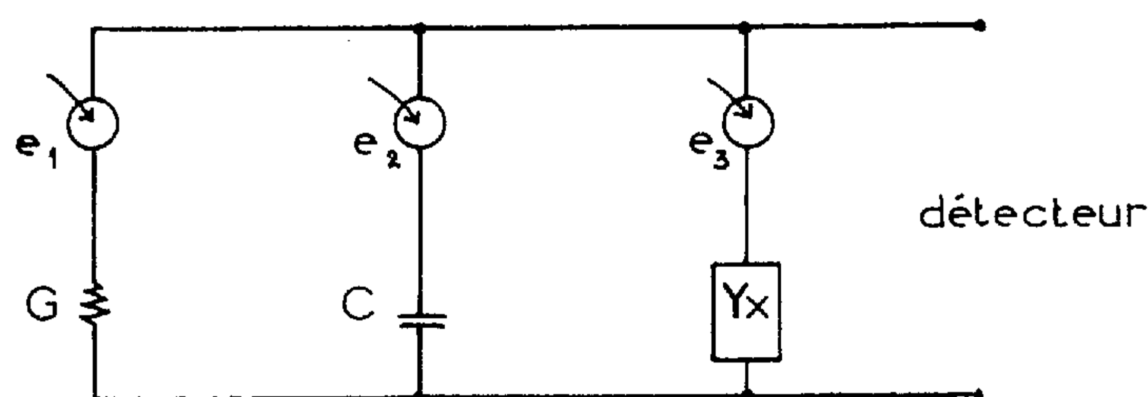


Fig. 1.

Chaque branche est alimentée par un générateur de tension d'impédance négligeable. Les trois tensions proviennent d'une même source extérieure et ont rigoureusement la même phase. L'équilibre est atteint en agissant sur l'amplitude des tensions injectées.

En prenant e_3 comme tension de référence, il apparaît une correspondance directe entre l'amplitude des tensions e_1, e_2 et la conductance et susceptance de l'inconnue : à l'équilibre la somme des trois courants est nulle :

$$Ge_1 + jC\omega e_2 + (G_x + jC_x\omega)\, e_3 = 0,$$

soit

$$G_x = -G\frac{e_1}{e_3}, \qquad C_x = -C\frac{e_2}{e_3};$$

G, C, éléments étalons fixes;

e_3, tension de référence;

e_1, e_2, tensions d'amplitude variable;

$Y_x = G_x + jC_x\omega$, admittance à mesurer.

B. *Réalisation.* — La figure 2 représente le schéma électrique du circuit de mesure.

La variation d'amplitude des tensions e_1 et e_2 est obtenue en faisant varier le gain d'un tube pentode par action sur la tension d'écran.

Un étage séparateur à charge cathodique permet d'obtenir une faible impédance de sortie.

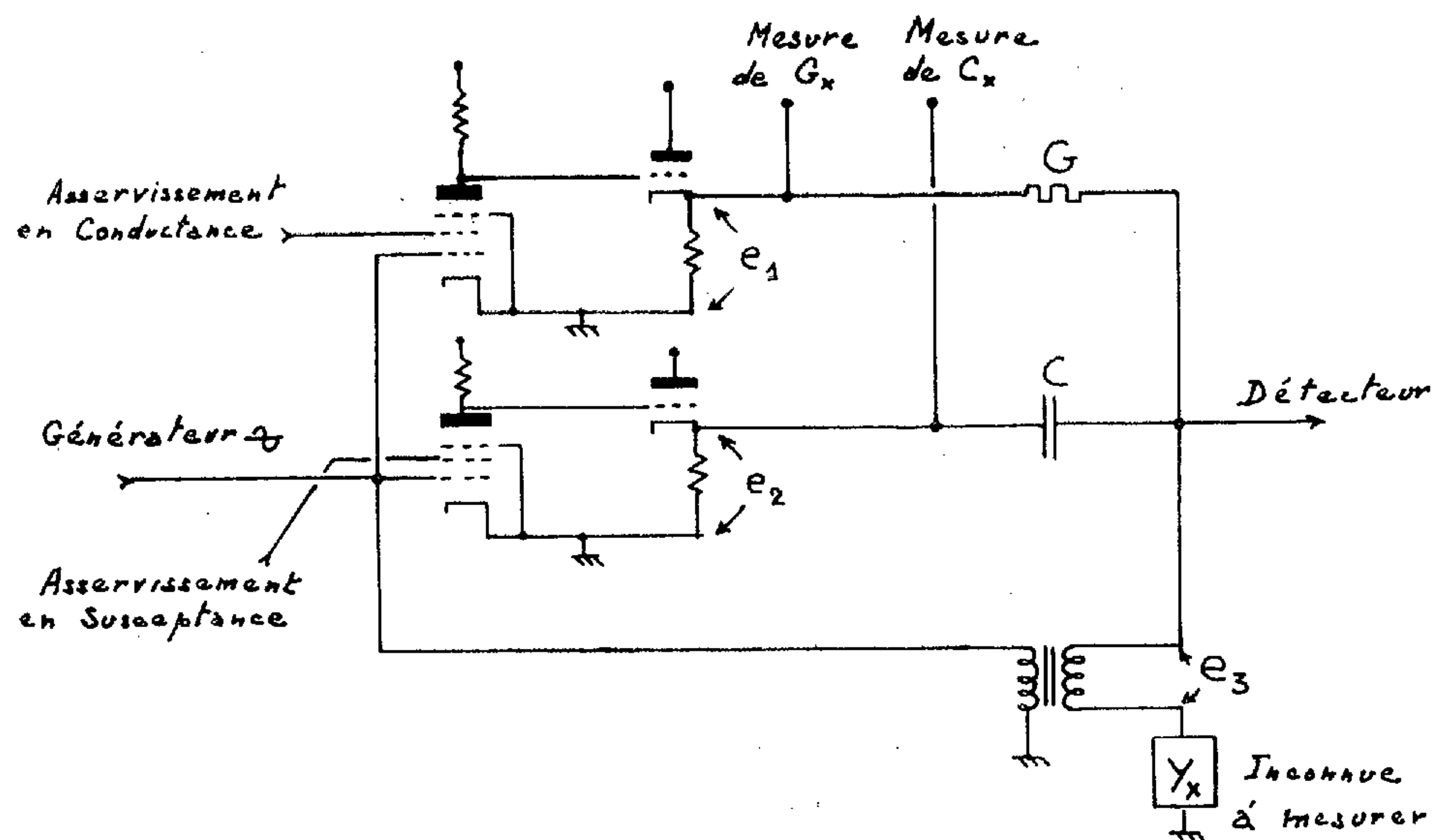


Fig. 2.

La tension de référence e_3 est transmise par l'intermédiaire d'un transformateur : il sert à l'adaptation d'impédance, à l'inversion de la phase, et permet la liaison de l'inconnue à la masse.

C. *Caractéristiques.* — La tension de référence est maintenue à une valeur constante, les lectures au voltmètre des tensions e_1 et e_2 sont directement proportionnelles à la mesure de la conductance d'une part, et de la susceptance d'autre part.

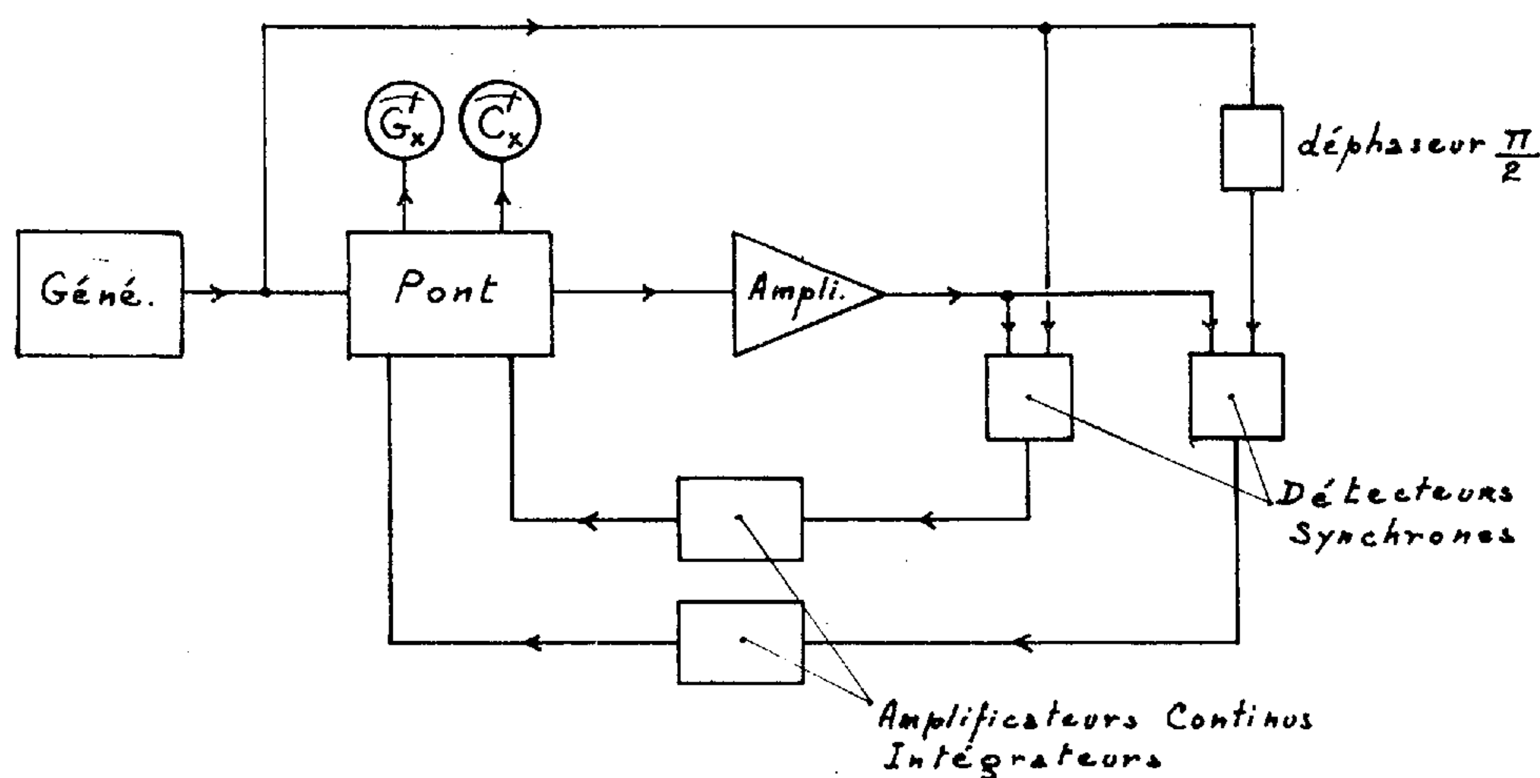


Fig. 3.

Les caractéristiques particulières des tubes utilisés n'interviennent pas dans le résultat de la mesure comme l'indiquent les équations d'équilibre.

L'appareil que nous avons réalisé à la fréquence de 1 kHz, a des gammes de mesure en conductance et en susceptance extrêmement larges, correspondant à des dipôles parallèles :

de 1000 Ω à 2 MΩ en résistance;

de 0,1 μF à 10 pF en capacité.

D. *Automatisation.* — Ce dispositif de mesure à injections variables est associé à un asservissement purement électronique analogue à celui déjà utilisé avec succès pour automatiser un pont à admittance de référence variable (1), (2), (3).

Son principe est rappelé sur la figure 3 : La tension de sortie du pont est amplifiée et détectée par deux détecteurs synchrones dont les tensions de référence sont respectivement celle provenant du générateur et cette même tension déphasée de $\pi/2$.

Ces tensions détectées sont amplifiées, intégrées et commandent l'amplitude des tensions de mesure e_1 et e_2.

L'erreur propre au système asservi est inférieure à 1/1000e.

Le temps de réponse est toujours inférieur à 1 s.

E. *Applications.* — Cet appareil a été réalisé principalement pour l'étude dynamique des diélectriques; mais ses applications peuvent être très nombreuses tant pour des recherches de physique pure, que dans le domaine industriel.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Gabillard et R. Polaert, *Note sur un admittancemètre automatique* (*Colloque Ampère*, Pise, 1960).

(2) R. Gabillard et R. Polaert, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 388.

(3) R. Polaert, *Étude et mise au point d'un admittancemètre automatique* (*Thèse*, Lille, n° 32, janvier 1961).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique,*
Faculté des Sciences, 50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur une nouvelle technique d'utilisation de la caméra électronique.* Note (*) de M. **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Lallemand.

Une étude systématique des divers paramètres influençant le taux de dégazage de la caméra électronique a permis l'utilisation d'une nouvelle technique, qui facilite considérablement sa préparation et améliore ses performances.

A. Lallemand a proposé ([1]) une méthode permettant d'enregistrer les images d'objets très faiblement lumineux. Cette méthode consiste à former l'image de l'objet sur une photocathode et à accélérer, en les focalisant sur une plaque photographique, les électrons libérés par la couche photosensible. Sur ce principe a été réalisée à l'Observatoire de Paris ([2]) une caméra électronique, qui a permis d'obtenir, dans différents observatoires, de nombreux clichés, en particulier, des spectres de nébuleuses lointaines ([3]).

La présence, dans une même enceinte, de plaques photographiques et d'une ampoule, qui, pendant le pompage préliminaire, renferme la photocathode, rend impossible un étuvage complet de l'ensemble du dispositif; de la sorte, lorsque le tube est isolé de son bâti de pompage, pour être adapté au télescope ou au spectrographe, les parois libèrent une quantité très importante de gaz absorbés. Pour éliminer ces gaz on évapore un « getter » au baryum, au-dessus du magasin de plaques, sur la paroi interne de la troisième électrode, dont la forme conique rend le piégeage plus efficace. Du baryum est également déposé par évaporation sur la plaque qui ferme le tube à sa partie supérieure. Cependant, après un fonctionnement prolongé de la caméra le baryum pollué superficiellement devient moins actif et la pression remonte lentement. Cette augmentation de pression se traduit par une lente évolution de la photocathode, en général une augmentation suivie d'une diminution de sensibilité, et par une émission parasite importante produite par l'ionisation des gaz résiduels. Pour améliorer le vide nous avons utilisé avec succès une pompe à titane miniature soudée directement sur la caméra ([4]). Nous avons pu ainsi diminuer l'émission parasite et faire des poses de plusieurs heures sans voile prohibitif des plaques nucléaires.

L'emploi de « getter » au baryum présente plusieurs inconvénients. Après ouverture du tube, il est nécessaire de dissocier les lentilles électroniques pour éliminer, par lavage à l'eau acidulée, la baryte qui s'est formée par oxydation du baryum; après séchage, pour éviter toute pollution, les électrodes doivent subir un nettoyage ultrasonique dans un bain d'acétone. Ces manipulations sont longues et il est possible qu'au cours des démontages et remontages successifs les électrodes ne reprennent pas leurs positions à la précision désirable, ce qui peut altérer la qualité des images électroniques. Ajoutons que l'évaporation des getters nécessite l'emploi d'un poste haute fréquence de plusieurs kilowatts. La pompe à titane, d'autre part

augmente la fragilité du tube et son utilisation n'est possible, à cause de l'aimant permanent, que si la partie centrale du tube est efficacement blindée. Dans le but de simplifier cette technique, nous avons entrepris l'étude systématique des divers paramètres qui peuvent intervenir dans le taux de dégazage de la caméra électronique. Nous avons étudié, en particulier, l'influence :

1° du temps pendant lequel le tube et les lentilles électroniques restent à l'air;

2° de la durée et de la température d'étuvage;

3° de la durée du pompage préliminaire;

4° de l'état hygrométrique de l'air lorsqu'on ouvre le tube;

5° de la conservation sous vide, avec ou sans déshydratant, avant leur utilisation dans la caméra, des plaques nucléaires et de l'ampoule renfermant la photocathode;

6° de la graisse à vide.

Cette étude nous a permis de diminuer considérablement le taux de dégazage des parois et de pouvoir, dans ces conditions, utiliser du charbon activé pour maintenir la qualité du vide. Ce charbon est disposé de telle sorte qu'il subit automatiquement un étuvage au cours du pompage préliminaire et qu'il est porté ensuite à très basse température lorsqu'on refroidit la photocathode. Nous pouvons ainsi maintenir pendant toute une nuit de fonctionnement un vide meilleur que 10^{-7} Torr; à cette pression le voile parasite est négligeable et l'on peut envisager des poses de très longue durée sans évolution de la photocathode, et sans que la qualité des images soit altérée.

Ce procédé diminue les risques de casse et de pollution; il permet de simplifier considérablement la préparation de la caméra électronique avant son utilisation. On évite, d'une part, le démontage des pièces constituant le système focalisateur et, d'autre part, le lavage de ces pièces et de la partie supérieure du tube en verre qui constitue l'enceinte de la caméra. Il suffit, avant de refermer le tube, de remplacer les plaques nucléaires et la photocathode qui a été détruite par oxydation. Ces opérations prenant environ 30 mn, il devient possible de rétablir rapidement, ce qui est très important, le bon vide dans le tube.

En collaboration avec B. Guinot, et L. Gallouet, et en utilisant cette nouvelle technique, nous avons obtenu, dans d'excellentes conditions, par une méthode interférentielle, des spectres de Vénus et du Soleil qui seront utilisés pour la détermination de la constante de l'aberration.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. LALLEMAND, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 243 et 990.

(2) A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305; 235, 1952, p. 503; 238, 1954, p. 335; 240, 1955, p. 1329; 241, 1955, p. 360; A. LALLEMAND, M. DUCHESNE et G. WLERICK, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 12, 1960, p. 5.

(3) A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2624; A. LALLEMAND, M. DUCHESNE, CH. FEHRENBACH, G. WLERICK, M. CHOPINET et R. AUGARDE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342; M. WALKER, A. LALLEMAND et M. DUCHESNE, *Comptes rendus*,. 250, 1960, p. 975; A. LALLEMAND, M. DUCHESNE et M. F. WALKER, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 72, 1960, p. 76 et 268; R. CHOPINET et R. DUFLOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803; J. ROSCH, G. WLERICK et M. F. DUPRÉ, *Comptes rendus* 252, 1961, p. 509.

(4) A. LALLEMAND, M. DUCHESNE, G. WLERICK, R. AUGARDE et M. F. DUPRÉ, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 320.

(*Observatoire de Paris.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Analyseur harmonique électronique.* Note (*) de MM. **Guy Séguier** et **Roger Dehors**, transmise par M. Louis Néel.

La source à analyser, de période T, est placée en série avec un appareil magnétoélectrique dans une diagonale d'un pont à redresseurs. L'autre diagonale est parcourue par des impulsions de courant unidirectionnelles, déphasables, de durée $T/2n$, qui rendent le pont conducteur n fois par période. En les déphasant on rend maximale la déviation de l'appareil, et on lit directement l'amplitude et la phase de l'harmonique.

Principe. — Dans une Note précédente [1] nous avons rappelé les propriétés du pont commutateur à diodes. Le pont (*fig.* 1) est rendu conducteur n fois par période T de la tension v à analyser par l'application, entre A et D, d'impulsions rectangulaires de tension, équidistantes, de durée $T/2n$ et déphasables. La tension v, de valeur moyenne nulle ou éliminée, est appliquée entre B et C par l'intermédiaire d'un milliampèremètre magnétoélectrique et d'une résistance ρ.

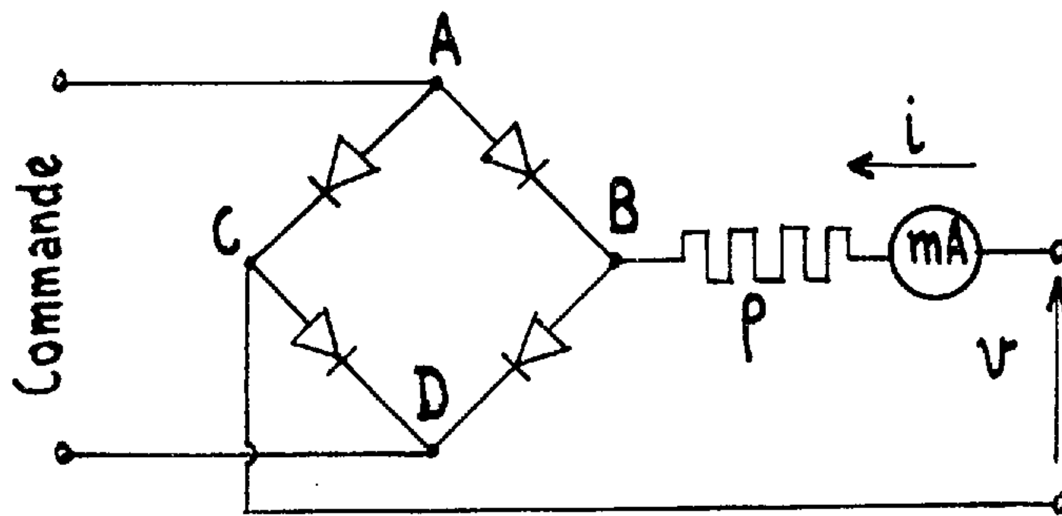


Fig. 1.

Soit $V_n \sin n(\omega t + \psi_n)$ l'expression de l'harmonique de rang n; si l'on rend le pont périodiquement conducteur comme indiqué, et si l'on retarde de l'angle ψ_n par rapport à l'onde fondamentale le début du premier des intervalles de conduction, l'appareil mesure un courant

$$i_{n0} = \frac{1}{\pi\rho} \sum_{K=1}^{K=\infty} \frac{1}{K} V_{Kn} \cos Kn(\psi_{Kn} - \psi_n) \qquad \text{(K impair)},$$

c'est-à-dire une quantité proportionnelle à l'amplitude de l'harmonique de rang n, majorée des amplitudes *réduites* des harmoniques de rang multiple impair de n. Un filtrage convenable élimine ces termes parasites. La lecture de i_{n0} se fait, une fois n choisi, en déphasant l'onde impulsionnelle de façon à obtenir le maximum de déviation, ce qui donne simultanément la phase ψ_n de l'harmonique.

Réalisation. — Le montage réalisé au laboratoire (*fig.* 2) comprend le pont, le dispositif M de filtrage et de mesure, un circuit de commande C précédé des générateurs d'impulsion G_1 et G_2 et du déphaseur D.

Le filtre comporte deux résistances, et une capacité qu'on adapte à la valeur de n. Il ne modifie pas le rapport i_{n0}/V_n et affaiblit dans un rapport connu les grandeurs V_{Kn} ($K > 1$).

Le circuit de commande est une bascule symétrique bistable à thyratrons (diagonale AD en série avec l'un des tubes).

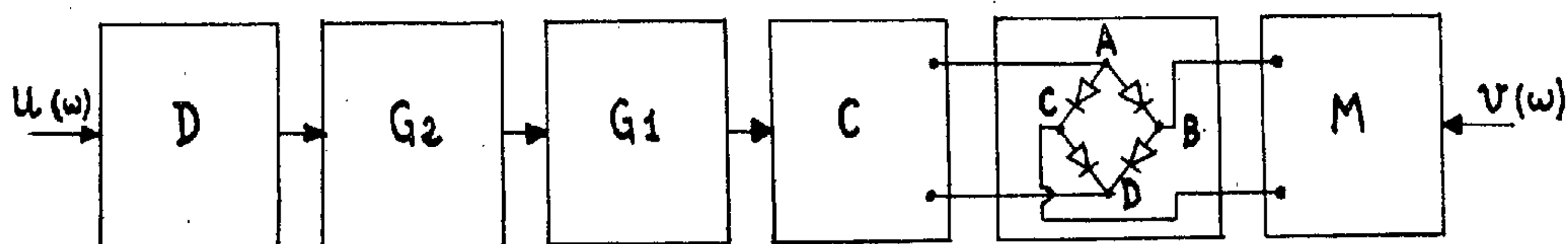


Fig. 2.

Le générateur G_1 actionnant la bascule est un oscillateur à relaxation synchronisé par des impulsions engendrées par G_2; la phase de celles-ci est déterminée par le réglage du déphaseur D, nécessairement alimenté à la pulsation ω.

Contrôle de la précision. — La précision a été contrôlée à 50 Hz par l'analyse de diverses tensions de développement en série connu. L'erreur sur l'amplitude des premiers harmoniques est inférieure à 5 % et pourrait être diminuée dans un appareil définitif; l'erreur sur la phase est inférieure à quelques degrés; cette dernière détermination est rendue plus précise si l'on repère non plus le maximum du courant mais son passage par zéro.

La réactance de l'appareil de mesure et le temps de désionisation des thyratrons limitent aux fréquences industrielles l'utilisation du procédé, mais la mesure électronique du courant moyen et l'emploi de tubes à vide permettraient d'atteindre des fréquences plus élevées.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2341.

(*Institut Électromécanique, Lille.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'importance des écarts entre les constantes exactes d'écran magnétique et les constantes évaluées à l'aide des relations asymptotiques.* Note (*) de MM. **Jean-René Didry** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

Afin de déterminer, au niveau d'un noyau donné, la contribution à la constante d'écran magnétique des orbitales relativement éloignées, de nombreux auteurs utilisent diverses relations asymptotiques, d'origine théorique ou empirique, où intervient le plus souvent l'anisotropie magnétique de l'orbitale considérée. Il est toutefois essentiel de savoir à partir de quelles distances de telles méthodes de calcul deviendront pratiquement valables et la présente Note comporte des déterminations effectuées dans ce but, en se servant comme test d'orbitales suffisamment simples de la molécule d'hydrogène : il apparaît ainsi que des écarts relatifs supérieurs à 30 % subsistent encore à des distances de 3 Å du centre de gravité électronique de l'orbitale tandis qu'au voisinage de 1 Å les formules asymptotiques ne permettent plus aucune prévision correcte.

1. Dans une Note précédente [1], il a été établi, à l'aide de la mécanique quantique, la relation asymptotique suivante, donnant les constantes d'écran approchées $\bar{\sigma}'_k$:

$$(1)\qquad \bar{\sigma}'_k = \frac{2\Delta}{3\rho^5}(2Z^2 - X^2 - Y^2) \qquad \text{(relation valable pour les électrons de type } \sigma\text{)},$$

où Δ est l'anisotropie d'un tenseur $\overrightarrow{\overrightarrow{K}}$ de second rang tandis que X, Y et Z repèrent le noyau étudié par rapport aux axes principaux de $\overrightarrow{\overrightarrow{K}}$ ($\rho = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$ désigne simultanément la distance au centre de gravité de l'orbitale). Cette formule (1) provient directement de la relation fondamentale, exacte dans le cadre de l'approximation où la fonction propre non perturbée se réduit à un produit simple d'orbitales, soit

$$(2)\qquad \bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{k0}^2\, \vec{r}_k\left(2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}'_k\right)}{r_k^3}\, d\tau.$$

Il est par suite important de comparer les valeurs σ_k et $\bar{\sigma}'_k$ pour diverses positions relatives du noyau et de l'orbitale contribuant à l'écran, afin de déterminer les conditions géométriques nécessaires pour que l'égalité approchée $\bar{\sigma}_k \# \bar{\sigma}'_k$ soit pratiquement acceptable.

2. Si nous admettons pour $\vec{G}'_k$ les formes analytiques usuelles ($G'_{kx} = \lambda yz$, $G'_{ky} = -\lambda zx$, $G'_{kz} = 0$ — origine prise au centre de gravité électronique de l'orbitale), les difficultés essentielles pour le calcul de $\bar{\sigma}_k$ à partir de (2) proviennent de l'existence d'intégrales à trois centres chaque fois que Φ_{k0} est prise identique à une combinaison linéaire d'orbitales atomiques hybrides Φ_1 et Φ_2. Cependant, il est également possible d'utiliser un autre type d'approximation, où l'on écrira

$$(3)\qquad \Phi_{k0} = N\sqrt{\Phi_1^2 + k\Phi_2^2}.$$

Cette forme analytique (3), dont le maniement est un peu moins aisé que celui des formes linéaires, présente pour notre problème l'avantage considérable de la disparition des intégrales à trois centres. Aussi, à titre de test, nous avons entrepris le calcul des constantes $\bar{\sigma}$ en divers points de l'axe et de la médiatrice de la liaison pour l'ensemble des deux orbitales

(4) $$\Phi_0 = N\sqrt{e^{-2\alpha r_1}+e^{-2\alpha r_2}}$$

susceptibles de représenter la molécule d'hydrogène H_2.

Dans un premier temps, le paramètre α a été ajusté par la méthode de variation, en suivant la technique proposée par Finkelstein et Horowitz [2], et l'on trouve de cette manière une énergie de dissociation D inférieure à celle associée à la combinaison usuelle $\Phi_0 = N(e^{-\alpha r_1}+e^{-\alpha r_2})$. Cependant, les valeurs des susceptibilités magnétiques sont très acceptables à partir de (4) et la distance internucléaire d'équilibre est exacte, ainsi qu'on le constatera sur le tableau de comparaison ci-après :

				Valeurs molaires 10^6.	
	α.	R.	D.	$\bar{\chi} = \frac{2\chi_{xx}+\chi_{zz}}{3}$.	$\Delta(\chi) = \chi_{zz}-\chi_{xx}$.
Orbitales :					
$\Phi = N\sqrt{e^{-2\alpha r_1}+e^{-2\alpha r_2}}$...	1,13	1,398 a_0	2,67 eV	−4,31	0,89
$\Phi = N(e^{-\alpha r_1}+e^{-\alpha r_2})$...	1,193	1,380 »	3,47 »	−3,94	0,62
Valeurs expérimentales...	-	1,40 »	4,72 »	−3,94 à −3,99 [3]	-

3. Bien entendu, la fonction (4) pourrait être améliorée grâce à l'introduction de paramètres supplémentaires, mais la densité électronique ainsi définie apparaît comme suffisante pour effectuer des comparaisons entre $\bar{\sigma}$ et $\bar{\sigma}'$, même si l'on devait maintenir quelques réserves en ce qui concerne les valeurs séparées de ces deux constantes d'écran.

Les déterminations numériques ont été conduites suivant l'axe de la liaison et suivant la médiatrice de la liaison, pour lesquelles on trouve, avec $\lambda = -0{,}238$ (valeur ajustée par application de la méthode de variation au cours du calcul des susceptibilités).

a. Suivant l'axe de la liaison :

ρ (unités a_0).	0.	0,7.	1,7.	2,7.	4,7.	6,7.	10,7.
$\bar{\sigma}.10^6$.....	39,5	27,3	6,40	0,939	−0,0281	−0,0192	−0,00516
$\bar{\sigma}'.10^6$....	∞	−19,3	−1,35	−0,336	−0,0637	−0,0220	−0,00540
$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}'}$	0	−1,41	−4,74	−2,79	+0,441	0,873	0,956

(La valeur de $\bar{\sigma}$ correspondant à $\rho = 0{,}7\, a_0$ donne la constante d'écran associée à l'un des protons de la molécule H_2.)

b. Suivant la médiatrice de la liaison :

ρ (unités a_0).	0.	1.	2.	3.	5.	7.	10.
$\bar{\sigma}.10^6$..........	39,5	13,3	2,76	0,505	0,0363	0,0107	0,00334
$\bar{\sigma}'.10^6$.........	∞	3,31	0,413	0,122	0,0264	0,00964	0,00330
$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}'}$	0	4,02	6,68	4,14	1,38	1,11	1,01

On notera tout d'abord que la constante d'écran valable pour l'un des protons de H_2, soit $\bar{\sigma} = 27{,}3.10^{-6}$, est très voisine de la valeur habituellement admise de $26{,}7.10^{-6}$ ([4]), ce qui est tout à fait satisfaisant. Quant au rapport $\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$, il varie dans d'assez larges limites avant de tendre régulièrement vers + 1 pour les valeurs élevées de ρ.

En conclusion, nous remarquerons que ce n'est qu'au-delà de cinq ou six fois a_0 (suivant la direction) que la relation (1) permet d'approcher le résultat souhaité à 20 ou 30 % près. Pour les distances plus faibles, la formule asymptotique devient rapidement inacceptable et elle peut même (*cf.* résultats suivant l'axe de la liaison) conduire à des valeurs numériques opposées en signe à celles déduites de la relation exacte (2).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. GUY, F. CABARET et J. R. DIDRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3439.
([2]) B. N. FINKELSTEIN et G. E. HOROWITZ, *Z. Physik*, 48, 1928, p. 118.
([3]) A. P. WILLS et L. G. HECTOR, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 209; T. SONÉ, *Phil. Mag.*, 39, 1920, p. 305.
([4]) N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 699; G. F. NEWELL, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 476.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris* et *Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de l'anhydride carbonique sous pression en solution dans des solvants organiques.* Note (*) de Mlle **Janine Jacob**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons réalisé et mis au point un appareillage permettant l'étude de gaz sous pression en solution. Les spectres obtenus entre 5 600 et 610 cm^{-1} avec CO_2, dissous dans CCl_4 et CS_2, présentent des modifications notables vis-à-vis des spectres à l'état gazeux (variations de fréquences en fonction de la pression et apparition de vibrations interdites).

1. L'effet de la dissolution, sur les spectres de vibration-rotation de gaz, a été examiné en particulier d'abord par Mlle M. L. Josien et ses collaborateurs, ensuite par nous-même (gaz non polaires en solution dans différents solvants organiques) ([1]), ([2]).

Dans une telle étude, on se trouve limité par la faible solubilité des gaz et par l'opacité des solvants. Ainsi, seules les bandes les plus intenses peuvent être observées; l'apparition des plus faibles nécessite des épaisseurs considérables, pour lesquelles le solvant possède une absorption très forte. Cette limitation nous a conduit à envisager de dissoudre le gaz sous pression dans le solvant, de manière à augmenter la concentration et diminuer ainsi l'épaisseur nécessaire à l'observation des bandes.

D'autre part, en plus des perturbations dues à la présence du solvant, on peut s'attendre à des interactions moléculaires sous l'effet de la pression (travaux de B. Vodar et collaborateurs sur les effets des pressions élevées obtenues à l'aide d'un gaz inerte).

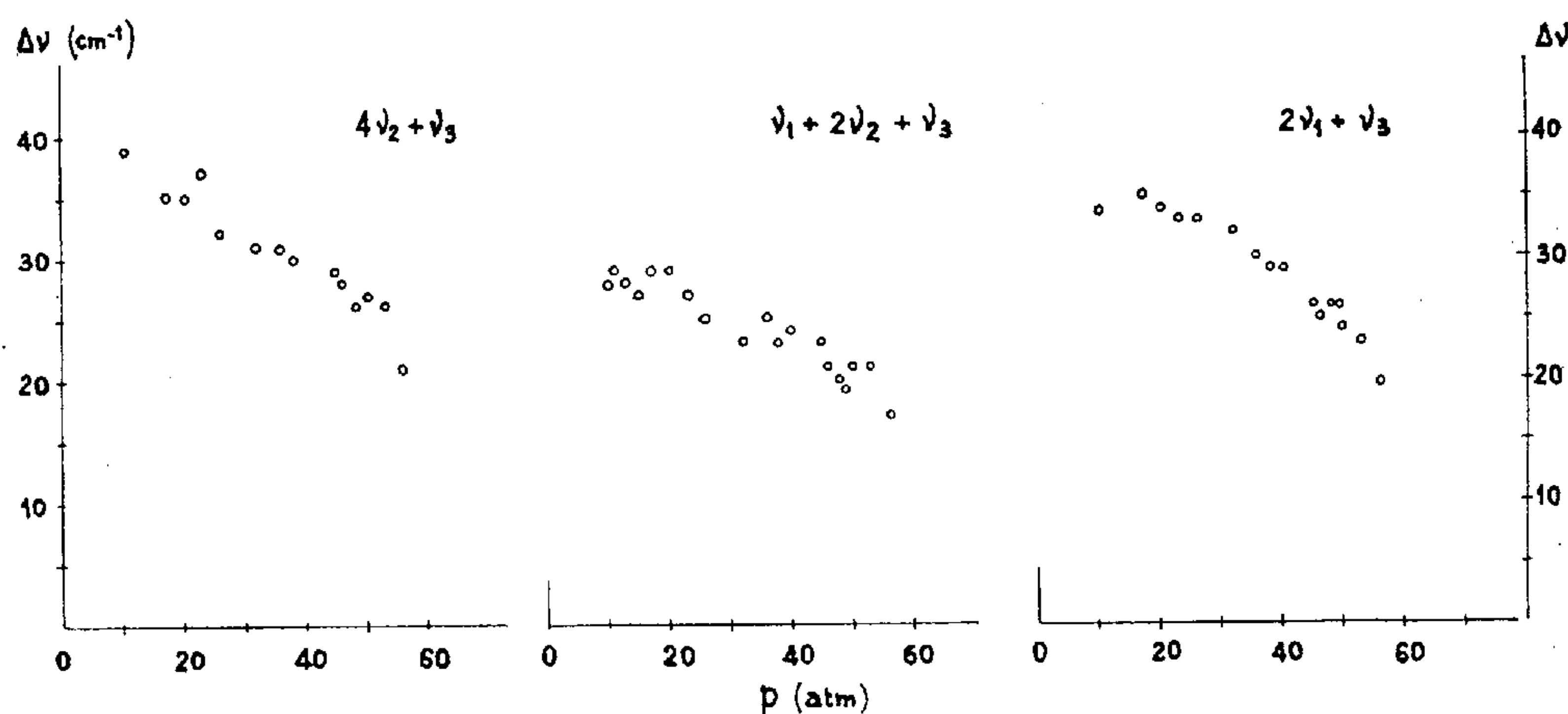
2. Au lieu d'enregistrer comme précédemment ([1]) les spectres de l'anhydride carbonique en solution à la pression ordinaire, nous avons dissous le gaz dans deux solvants, CCl_4 et CS_2, sous des pressions allant de 1 à 57 kg/cm^2 environ (tension de vapeur de CO_2 à la température des expériences). A titre de comparaison, il fallait également enregistrer les spectres de CO_2 seul, à des pressions variables entre les mêmes limites. Nous avons utilisé entre 5 600 et 610 cm^{-1} deux spectromètres Perkin-Elmer (modèle 121 à simple faisceau, avec un prisme de LiF, et modèle 21 à double faisceau avec un prisme de NaCl).

L'appareillage spécial, que nous avons construit et mis au point avec l'aide de M. J. Robin du laboratoire des hautes pressions du C. N. R. S. à Bellevue, comporte, entre autres, comme cuve une bombe en acier inoxydable, équipée avec des fenêtres en NaCl qui malheureusement présentent une grande fragilité, quand on les soumet à des pressions allant jusqu'à 57 kg/cm^2. Aussi chaque fenêtre comporte-t-elle une épaisseur de 20 mm avec seulement un diamètre utile de 14 mm (épaisseurs de cuve employées : 0,2 et 5 mm). L'étanchéité de la cuve se trouvait assurée par des joints toriques enserrant les fenêtres sur leurs parois latérales. La dissolution du gaz dans le solvant n'étant pas instantanée, les mélanges

sont préparés à l'avance dans un réservoir relié à la cuve, dans un ensemble de petites dimensions facilement adaptable sur les différents spectromètres.

3. Une étude préliminaire des spectres à l'état gazeux indique qu'il n'y a pas de déplacement sensible des fréquences en fonction de la pression.

Lorsqu'on passe de l'état gazeux à la solution, toutes les fréquences sont abaissées comme on peut s'y attendre. Au fur et à mesure que la pression augmente, nous observons, d'une manière générale, une augmentation de la fréquence à l'état dissous. Dans la figure 1, nous avons porté, en fonction de la pression, les déplacements $\Delta\nu$ de la fréquence en solution dans CCl_4 par rapport à la fréquence à l'état gazeux pour les trois bandes $4\nu_2+\nu_3$



à 4 860,5, $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ à 4 983,5 et $2\nu_1+\nu_3$ à 5 109 cm^{-1} ([3]). On voit que ce déplacement reste sensiblement linéaire, en fonction de la pression, et que son ordre de grandeur est relativement important. Les résultats, obtenus en solution dans CS_2, que nous ne représenterons pas ici, montrent des effets du même ordre.

Le mouvement d'une molécule de CO_2 se trouverait donc moins perturbé, au fur et à mesure que les molécules voisines de solvant se trouvent remplacées par d'autres molécules de CO_2. A la limite, on arriverait à avoir la fréquence du CO_2 à l'état liquide, où les molécules de CO_2 sont gênées dans leurs vibrations seulement par elles-mêmes.

Nous remarquons, en plus, dans la solution, l'apparition de la bande de vibration de valence symétrique ν_1. Généralement interdite en absorption infrarouge dans les conditions normales, à cause du centre de symétrie de la molécule, suivant Welsh et collaborateurs ([4]), elle apparaît (déplacée par suite de la résonance de Fermi avec la bande $2\nu_2$), lorsqu'on opère sous pression et avec des longueurs de cuve assez importantes (maximum à 1388 et 1286 cm^{-1}) et, suivant Fahrenfort ([5]), ces bandes induites par la pression se retrouvent aussi dans les combinaisons. Nous avons, pour la première fois, mis en évidence les deux bandes en solution : ν_1 et $2\nu_2$ appa-

raissent respectivement à 1382 et vers 1275 cm^{-1}, la première déjà avec une pression de 10 kg/cm^2 sous une épaisseur de 5 mm dans CCl_4 (le solvant présentant une forte absorption dans la même région, $2\nu_2$ ne se laisse pas pointer exactement).

La forte intensité des bandes ν_3 à 2 349,3 cm^{-1}, $2\nu_2+\nu_3$ à 3 609 et $\nu_1+\nu_3$ à 3 716, dont nous avions donné les déplacements en solution à la pression ordinaire [1], ne nous permet pas une étude en fonction de la pression.

Nous avons pu observer, aux faibles pressions, la bande ν_3 de $C^{13}O_2^{16}$, située à 2 284,5 cm^{-1} à l'état gazeux, pour laquelle se produit un abaissement de 11 cm^{-1} en solution dans CCl_4.

La bande $\nu_1+\nu_2$ passe de 2 076,5 cm^{-1} à l'état gazeux à 2 061 dans CCl_4 sous 23 kg/cm^2 (pression la plus faible pour laquelle elle est observable) et 2 068 sous 56 kg/cm^2.

Notons enfin l'existence, aux pressions les plus élevées, vers 5 325 cm^{-1} en solution dans CCl_4 et 5 315 dans CS_2 d'une bande peu intense, non citée par Fahrenfort et collaborateurs [5].

Nous reviendrons prochainement sur l'interprétation des résultats et sur la vibration ν_2. Dès maintenant, *cette étude sous pression en solution permet donc de mettre en évidence, avec un appareillage relativement simple, des bandes trop faibles pour apparaître autrement que sous de très fortes pressions ou des épaisseurs très grandes, qui mettent en jeu des techniques compliquées.*

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) J. Jacob, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 523.

(2) J. Jacob, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1624.

(3) E. F. Barker et T. Y. Wu, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 1.

(4) H. L. Welsh, N. E. Crawford et J. L. Locke, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 580; V. Gaizauskas et H. L. Welsh, *Colloque du C. N. R. S.*, Bellevue, 1957, p. 171.

(5) J. Fahrenfort, *Thèse*, Amsterdam, 1955; J. Fahrenfort, H. de Kluiver et T. P. J. H. Babeliowski, *Réunion internationale de Spectroscopie moléculaire*, Paris, 1953, p. 184.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Limite supérieure de la période du niveau excité à* 351 keV *du* ^{143}Pr. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Robert Manquenouille, Raymond Richert** et **Albert Knipper**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Le schéma de désintégration le plus récent du ^{143}Ce est celui établi par Martin et coll. ([1]). Sur la base : 1° de la détermination expérimentale du coefficient de conversion du rayonnement γ de 294 keV et notamment du rapport K/L; 2° d'une limite supérieure de la période du niveau excité à 351 keV égale à 2.10^{-6} s; 3° de la parité de ce niveau indiquée par l'étude de la désintégration β du noyau de ^{143}Ce; 4° du rapport d'embranchement des rayonnements γ de 351 et 294 keV par lesquels ce niveau se désexcite, ces auteurs concluent à une multipolarité prédominante E_2 pour le rayonnement γ de 294 keV, n'excluant pas un mélange M_1. Nous avons essayé de mieux préciser le caractère multipolaire de ce rayonnement en tentant la mesure de la période du niveau excité à 351 keV du ^{143}Pr.

Mesure. — L'irradiation à la pile de CeO_2 produit les radioéléments ^{141}Ce (33 jours), ^{143}Ce (33 h) et ^{143}Pr (14 jours); cependant pour une durée d'activation de l'ordre d'un jour l'activité initiale en ^{143}Ce est bien supérieure à l'activité en ^{141}Ce; les sources de ^{143}Ce utilisées ont été ainsi irradiées.

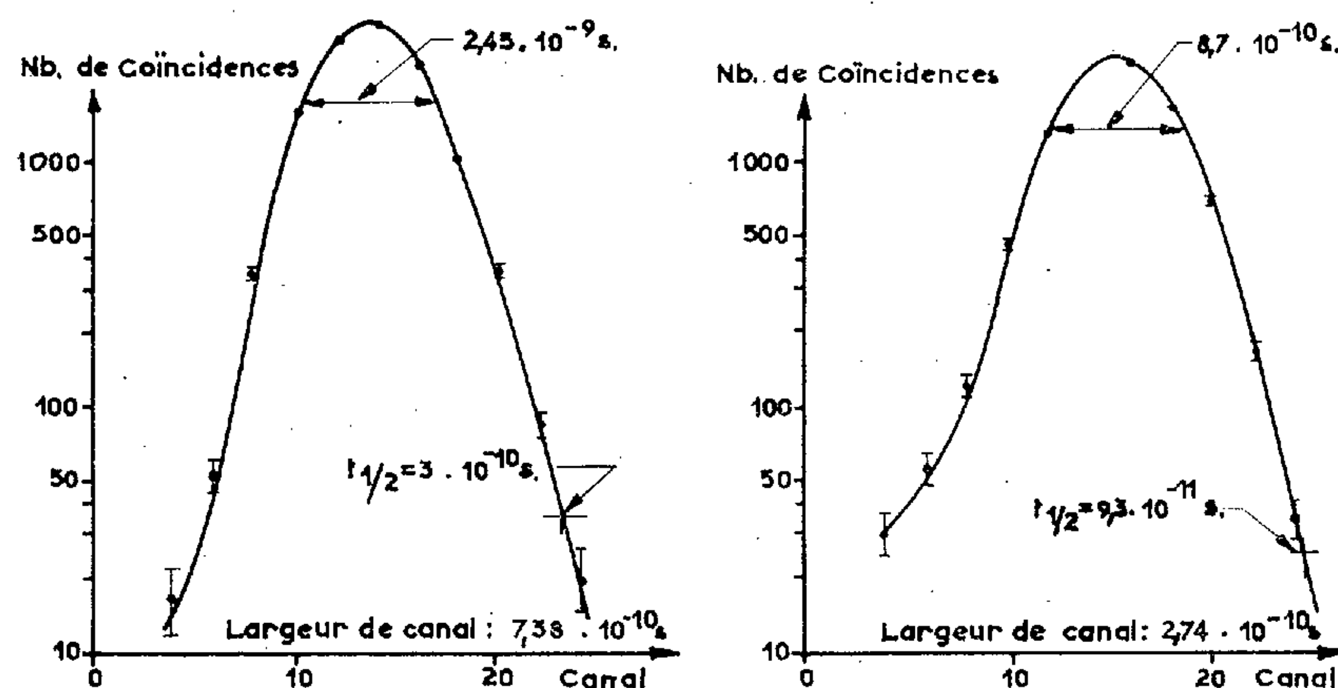
L'étude des coïncidences retardées (β — γ) a été faite à l'aide d'un convertisseur temps-amplitude déjà décrit ([2]). Dans l'hypothèse d'une transition E_2 prédominante, le noyau de ^{143}Pr n'étant vraisemblablement pas déformé, nous avons tout d'abord détecté le rayonnement γ de 294 keV dans un cristal NaI (Tl) tandis que nous utilisions un scintillateur plastique mince NE 102 pour la détection des rayonnements β; sur cette dernière voie une large sélection d'énergie était effectuée au-delà de 600 keV. Les photomultiplicateurs utilisés étaient les tubes 56 AVP.

La courbe de résolution (β — γ) obtenue est montrée sur la figure 1 *a*. La « période » $t_{1/2}$ à deux décades au-dessous du maximum est $t_{1/2} = 3.10^{-10}$ s, ce qui laisse supposer que l'événement est prompt. La mesure a alors été poursuivie en remplaçant le cristal NaI par un scintillateur NE 102, une sélection fine d'énergie étant effectuée sur l'arête Compton du γ de 294 keV. La courbe de résolution (*fig.* 1 *b*) confirme que l'effet observé est instrumental. Nous considérons donc que la période du niveau à 351 keV est limitée supérieurement. D'où

$$T_{\frac{1}{2}} < 1.10^{-10}\,\text{s}.$$

Conclusion. — Compte tenu du rapport d'embranchement des rayonnements γ de 351 et 294 keV, négligeant en première approximation le coeffi-

cient expérimental $\alpha_k(\gamma : 294\ \text{keV}) \sim 0.03$, les valeurs théoriques de la période du niveau à 351 keV pour les multipolarités E_2 et M_1 du γ de 294 keV déduites du modèle extrême à une particule ([3]), sont respectivement : $T_{1/2} = 4{,}7.10^{-9}$ s et 8.10^{-13} s. D'autre part les valeurs théoriques des coefficients de conversion du γ de 294 keV sont ([4]) : $\alpha_k = 0{,}043$; $K/L = 5{,}15$



pour E_2 et $\alpha_k = 0{,}057$; $K/L = 8{,}3$ pour M_1 ; les valeurs expérimentales sont ([1]) : $\alpha_k \sim 0{,}03$ et $K/L = (6{,}1 \pm 0{,}6)$. Sur cette base il est donc difficile de se prononcer. Mais la limite supérieure de la période que nous obtenons semble être en faveur d'une multipolarité M_1 fortement prédominante en accord avec la classification $g_{9/2}$ du modèle des couches pour le niveau à 351 keV.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) D. W. Martin et coll., *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 182.

([2]) S. Gorodetzky, R. Richert, R. Manquenouille et A. Knipper, *Nucl. Instr.*, 7, 1960, p. 50.

([3]) S. A. Moszkowski, *β and γ Ray Spectroscopy K*, Siegbahn, 1955.

([4]) M. E. Rose, *Internal Conversion coefficients*, 1958.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Raies parasites produites par modulation du champ statique.* Note (*) de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous utilisons un spectrographe à champ directeur faible, $f_0 = 12\,000$ Hz, à prépolarisation par courant liquide, déjà décrit [1]. Nous avons observé les phénomènes dus à la modulation du champ statique directeur, modulation créée par rotation de l'échantillon.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE L'ÉCHANTILLON TOURNANT. — Williams et Gutowsky [2] ont étudié en détail l'effet de la rotation d'un échantillon solide tournant dans un champ statique à gradient constant. Soit $2\,\delta_0$ l'inhomogénie maximale due au gradient dans le volume de l'échantillon et Ω la vitesse angulaire de l'échantillon, chaque point de l'échantillon subit un champ variant dans le temps :

$$H = H_0 + \delta \sin \Omega t,$$

δ étant une fraction de δ_0 proportionnelle à la distance à l'axe de rotation. On montre que si la rotation est suffisamment rapide, c'est-à-dire telle que

$$\frac{\gamma\,\delta_0}{\Omega} \ll 1, \qquad (1)$$

les moments magnétiques nucléaires ne sont sensibles qu'à la valeur moyenne H_0 du champ. Ce sont les conditions classiques de Bloch qui mènent à un signal plus étroit et plus intense, ce qui montre l'intérêt de l'échantillon tournant. Si (1) n'est pas satisfaite, le signal est modulé en fréquence. On obtient une raie centrale pour la fréquence $\omega_1/2\pi = \gamma H_0$, et des raies latérales pour les fréquences $(1/2\pi)(\omega_1 \pm \Omega)$, $(1/2\pi)(\omega_1 \pm 2\Omega)$, ... Si l'on balaie en champ, à fréquence fixe $\omega_1/2\pi$, on observe les raies parasites pour les valeurs

$$H_0 \pm n \frac{\Omega}{\gamma}. \qquad (2)$$

Signalons ici que la condition (1) n'est suffisante que si le champ excitateur est petit, $h_1 \ll \delta_0$ (h_1, composante circulaire). Nous verrons qu'il n'en est plus de même si h_1 croît.

Dans notre appareil la rotation est produite par une arrivée tangentielle du liquide dans le récipient contenant l'échantillon [3]. Par photographie nous avons observé que la vitesse angulaire n'est pas la même pour tous les points de l'échantillon, ce qui produira un élargissement des raies latérales. Sa valeur moyenne est cependant proportionnelle au débit

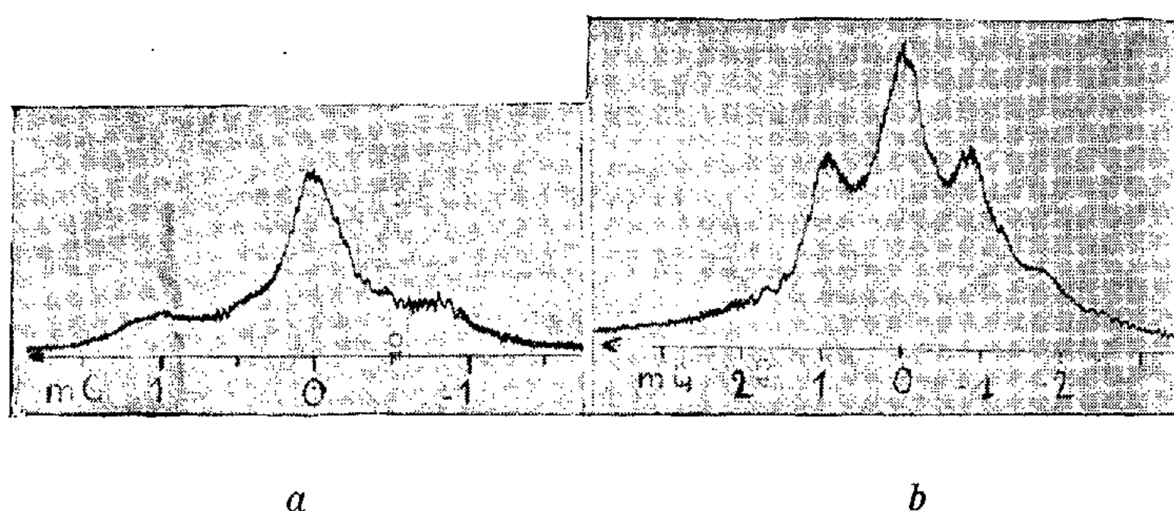
$$\omega_s = m\,D, \qquad m \# \frac{0,14}{2\pi}. \qquad (3)$$

Ici le champ statique est produit par des bobines d'Helmholtz. Pour un tour complet le champ passe par deux maximums et deux minimums. On doit donc prendre

(4) $$\Omega = 2\omega_s = 2 m \mathrm{D}.$$

Résultats expérimentaux. — 1° h_1 *petit.* — Pour un débit faible (15 cm³/s) on observe une raie centrale et deux raies latérales (*fig.* 1 *a*).

Si D croît, les raies latérales s'amenuisent. A partir de D = 20 cm³/s environ, on peut les considérer comme négligeables (amplitude inférieure à 3 % de la raie principale).



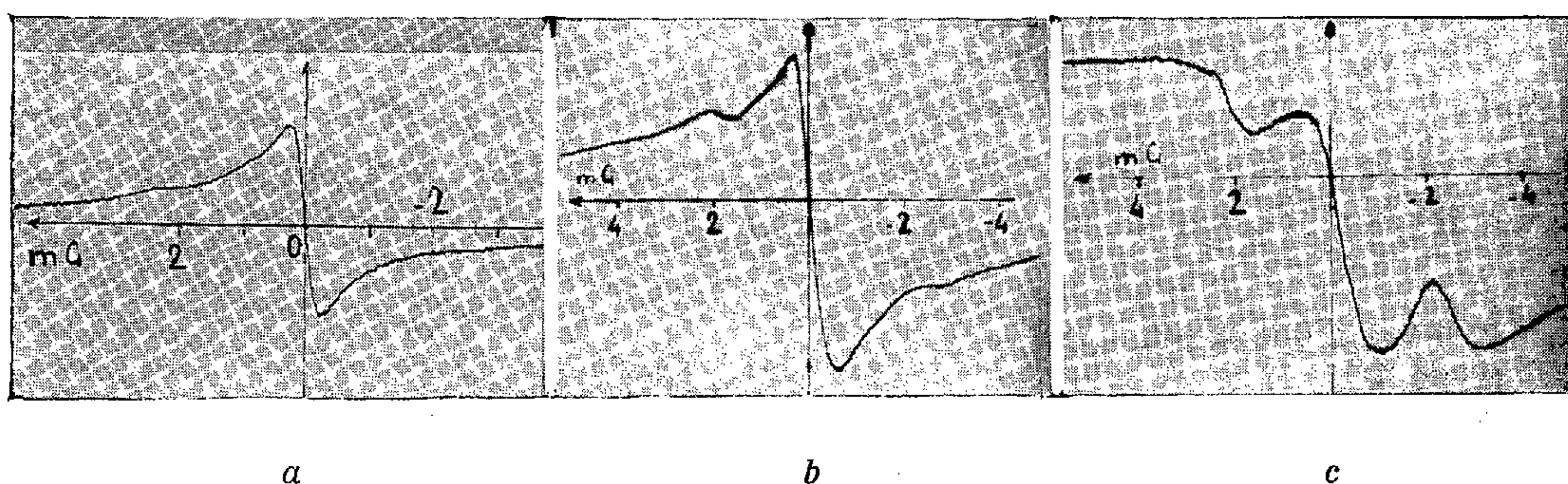
a *b*

Fig. 1. — Raies parasites observées sur un signal d'absorption, pour un débit faible, D = 14,6 cm³/s.

a. h_1 = 0,023 mG très petit devant $\delta_0 \neq 1$ mG;

b. h_1 = 0,16 mG; l'importance des raies parasites croît.

D'après la référence ([2]), les raies latérales ont une amplitude relative de 3 % pour $k = \gamma \delta_0/\Omega = 0,5$. On peut en déduire une valeur approximative de l'inhomogénie totale du champ : $2\delta_0 = 2$ mG. Cette valeur recoupe celle qu'on obtient comme largeur de raie d'un échantillon non tournant. Remarquons qu'avec l'échantillon tournant la largeur de la raie centrale est 0,5 mG.



a *b* *c*

Fig. 2. — Raies observées sur un signal de dispersion pour un débit plus fort, D = 29,2 cm³/s (le gain n'est pas le même pour les trois courbes).

a. h_1 = 0,023 mG; raies négligeables; *b*. h_1 = 0,23 mG; *c*. h_1 = 0,7 mG.

Les raies latérales deviennent importantes. La raie centrale diminue. Pour h_1 très grand (quelques mG) les trois raies se confondent en une seule, la rotation n'intervient plus.

2° *h_1 non négligeable devant δ_0.* — Quand h_1 croît, les raies latérales croissent (*fig.* 1, *a* et *b*). Même si le débit est supérieur à 28 cm³/s on peut obtenir des raies latérales intenses pour des valeurs de h_1 suffisantes (*fig.* 2). Sur la figure 3, on a représenté en fonction du débit, le champ h_1 nécessaire pour obtenir des raies latérales d'intensité relative donnée (évaluée en pourcentage de la raie principale de 3 à 10 %).

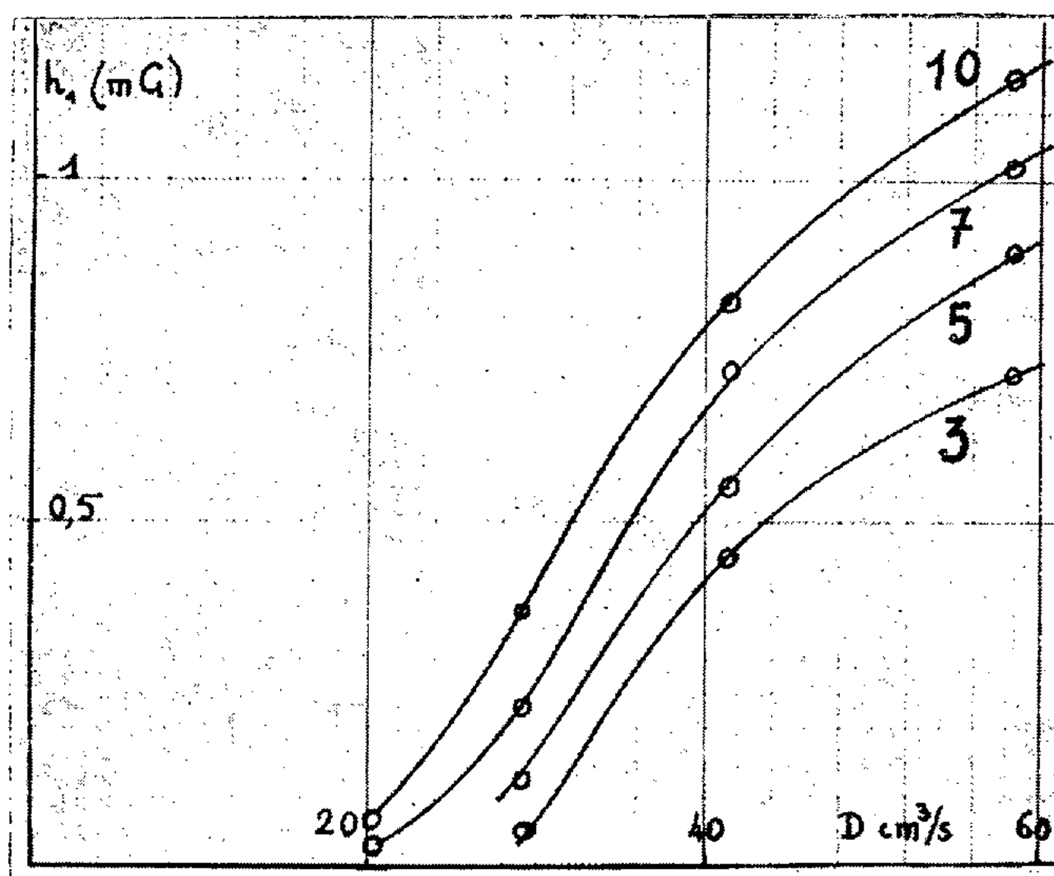


Fig. 3. — En fonction du débit, champ h_1 nécessaire pour obtenir des raies latérales d'une importance relative donnée (en pourcentage de la raie principale). Si D est inférieur à 28 cm³/s, ces raies dépassent 3 % même pour h_1 faible.

On peut montrer que pour $h_1 \gg \delta_0$, la relation (1) doit être remplacée par la relation

$$\frac{\gamma h_1^2}{\Omega\,\delta_0} = \frac{\gamma h_1^2}{2\,m\,\mathrm{D}\,\delta_0} \ll 1. \qquad (5)$$

On peut donc attendre pour les courbes de la figure 3, une forme de parabole à axe OD, du moins pour les fortes valeurs de h_1. On a donc observé des raies latérales pour tous les débits utilisés (de 15 à 60 cm³/s); on a vérifié que l'écart des raies était bien conforme aux formules (2) et (4).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.
(2) G. A. Williams et H. S. Gutowsky, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 278.
(3) J. Hennequin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2711.

(*Laboratoire d'Électronique de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNETIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence du champ dipolaire sur la résonance nucléaire du fer 57 dans le grenat d'yttrium et de fer.* Note (*) de Mlle **Françoise Boutron** et M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

L'existence d'un champ dipolaire magnétique au niveau des ions Fe^{3+} dans le grenat d'yttrium et de fer permet d'expliquer la structure et les largeurs des raies de résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe observées dans les sites 16 *a*.

1. Calcul du champ dipolaire. — Dans le grenat de fer et d'yttrium, cristal cubique, l'énergie dipolaire *globale* est nulle pour un échantillon sphérique, mais le champ dipolaire vu par chaque atome magnétique ne l'est pas nécessairement. Nous avons calculé ce champ, pour les différents sites 16 *a* et 24 *d*, dans le cas d'un monocristal sphérique aimanté à saturation. Alors les moments magnétiques des ions Fe^{3+} 16 *a* ont tous la même valeur $+\vec{m}$, ceux des ions Fe^{3+} 24 *d* ont tous la même valeur $+\vec{m}'$, $-\vec{m}$ et $+\vec{m}'$, étant parallèles à la densité d'aimantation globale $\vec{M}_s$.

Soit $Oxyz$ un système d'axes trirectangles parallèles aux côtés de la maille cubique. Un dipôle $\vec{m}$ situé au point A $(\overrightarrow{OA} = \vec{r})$ crée au point O un champ dipolaire $\vec{H}_d$ dont la composante sur Ox par exemple s'écrit

$$H_{dx} = \frac{3x^2 - r^2}{r^5} m_x + \frac{3xy}{r^5} m_y + \frac{3xz}{r^5} m_z = A_{xx} m_x + A_{xy} m_y + A_{xz} m_z.$$

Si l'on considère maintenant un ensemble de dipôles tous égaux situés aux points A_i ($i = 1, \ldots, p, \ldots$), pour obtenir le champ dipolaire en O on devra calculer les quantités $A_{xx} = \sum_i A_{x_i x_i}$, $A_{xy} = \sum_i A_{x_i y_i}$ . . .

On remarque que les environnements des différents sites 16 *a* se déduisent les uns des autres par des rotations de $\pm \pi/2$ et $\pm \pi$ autour des axes $Oxyz$ et des rotations de $\pm 2\pi/3$ autour des axes ternaires $\langle 111 \rangle$ ([1]). On fait des remarques analogues pour les sites 24*d*. Si l'on utilise des axes XYZ, X'Y'Z' parallèles aux côtés de la maille et *liés à l'environnement*, les contributions des ions magnétiques situés à l'intérieur d'une sphère centrée sur un site donné sont telles que :

— pour un site 16 *a* : $A_{XX} = A_{YY} = A_{ZZ} = 0$, $A_{XY} = A_{YZ} = A_{ZX}$;

— pour un site 24 *d* : $A_{X'Y'} = A_{Y'Z'} = A_{Z'X'} = 0$ et $A_{X'X'} = A_{Y'Y'} = -A_{Z'Z'}/2$.

Le calcul des coefficients A_{XX}, A_{YY}, . . . pour les différents sites a été fait par sommation directe des contributions des ions magnétiques situés à l'intérieur d'une sphère de centre le site considéré et de rayon égal à 10 fois le côté *a* de la maille ($a = 12{,}376$ Å). La précision ainsi obtenue est bonne (l'erreur relative due aux ions négligés est de l'ordre de 1/4 000e).

En prenant comme unité de longueur le côté de la maille on trouve :

— pour les ions 24 d entourant un ion 16 a : $A_{XY} = -83,58$;

— pour les ions 24 d entourant un ion 24 d : $A_{Z'Z'} = -49,274$;

— pour les ions 16 a entourant un ion 24 d : $A_{Z'Z'} = -48,570$;

(le champ créé par les ions 16 a en un site 16 a est nul).

Les champs dipolaires qu'on en déduit étant très petits par rapport aux champs hyperfins mesurés sur les mêmes ions ([2]), la seule quantité observable est la projection du champ dipolaire sur la direction du champ hyperfin. Si α_1, α_2, α_3 sont les cosinus directeurs de la densité d'aimantation $\vec{M}_s$ par rapport à $Oxyz$ et si $|\vec{m}| \simeq |\vec{m'}| \simeq 5\,\mu_B$ (très basse température), on obtient pour les différents sites les valeurs suivantes de $(\vec{H}\,\text{dip.}\,\vec{M}_s)/|\vec{M}_s|$ Oe (avec, pour chaque site, des poids statistiques égaux) :

Sites 16 a :

$$-4\,088(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1), \qquad -4\,088(-\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1),$$
$$-4\,088(-\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1), \qquad -4\,088(\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1).$$

Sites 24 d :

$$-17,2(3\alpha_1^2 - 1)/2, \quad -17,2(3\alpha_2^2 - 1)/2, \quad -17,2(3\alpha_3^2 - 1)/2.$$

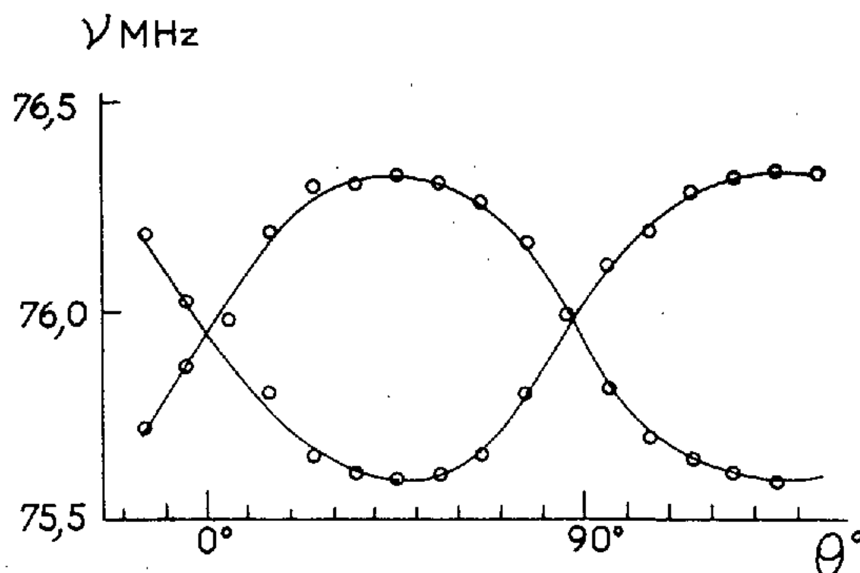
On prévoit donc, pour le signal de résonance nucléaire des ions Fe^{3+} 16 a, une structure d'origine dipolaire comportant quatre raies d'égales intensités; l'écart maximum des raies extrêmes obtenu quand $\vec{M}_s$ est dirigée suivant un axe $\langle 111 \rangle$ (direction de facile aimantation) est $\Delta H = 5\,450$ Oe (la structure se réduit alors à deux raies d'intensités 3 et 1). De même pour les ions Fe^{3+} 24 d on prévoit une structure comportant trois raies d'égales intensités; l'écart maximum des raies extrêmes, obtenu quand $\vec{M}_s$ est parallèle à $\langle 100 \rangle$ est $\Delta H = 3/2 \times 17,2 \sim 26$ Oe, écart trop petit pour être observé : si l'on élève la température, ΔH varie jusqu'à atteindre — 67 Oe à 300°K.

2. Vérifications expérimentales sur la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le site 16 a du grenat d'yttrium et de fer. — La résonance est étudiée par une méthode d'écho de spin, l'échantillon, de forme sphérique, étant à une température de 4,2°K.

1° *Résonance dans un champ suffisamment fort pour chasser les parois de Bloch (aimantation uniforme).* — Nous avons fait une étude analogue à celle déjà faite sur le site 24 d ([2]). Le champ de résonance est $H = H_0 + H_n + H_d$, où H_0 est le champ appliqué, H_n le champ hyperfin et H_d la projection du champ dipolaire sur l'aimantation.

En plaçant le champ magnétique H_0 dans le plan (001) on doit observer seulement deux raies, le champ H_d pouvant prendre les deux valeurs $H_d = \pm (2\,044) \sin 2\theta$ (Oe) (si l'on appelle θ l'angle de H_0 avec la direction [100]).

La variation expérimentale des fréquences de résonance avec θ est représentée sur la figure.



On constate que l'écart maximal entre les raies (5 300 Oe) est plus grand que l'écart théorique (4 088 Oe); ce fait pourrait s'expliquer par une très légère anisotropie de l'interaction hyperfine.

2° *Résonance dans les parois de Bloch (en l'absence de champ extérieur).* — En champ nul, seuls les noyaux de ^{57}Fe situés dans les parois de Bloch sont observés ([3]). Le champ de résonance théorique en un point de la paroi est $H = H_n + H_D + H_d$, où le champ $H_D = +4\pi M_s/3$ provient de la différence entre le champ démagnétisant régnant dans une sphère et le champ démagnétisant dans une paroi de Bloch.

Dans une paroi, par suite de la rotation de l'aimantation, le champ H_d varie de manière continue; on observe ainsi une seule raie très large : la largeur de l'écho est de 20 μs hors des parois (environ 80 gauss) et de 4 μs dans les parois (environ 400 gauss).

De plus on observe une différence entre la fréquence de résonance observée au maximum d'intensité et la fréquence centrale $\gamma(H_n + H_D)$, correspondant à un champ dipolaire nul, qu'on déduit des mesures faites en champ fort (1600 Oe soit 200 kHz). On peut expliquer quantitativement ce résultat par l'effet de la structure dipolaire dans la paroi de Bloch en tenant compte du fait que les directions $\langle 111 \rangle$ sont les directions privilégiées de l'aimantation dans le grenat.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382; S. GELLER et M. A. GILLEO, *Phys. Chem. of Solids*, 3, 1957, p. 30.

([2]) C. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1442.

([3]) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.*, 55, 1960, p. 2055.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité en fonction de la température et association moléculaire dans le système binaire eau-acide acétique.* Note (*) de MM. **Georges Perrault** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La conductibilité des mélanges eau-acide acétique a été mesurée en fonction de la température. On note l'existence de plusieurs transformations en phase liquide et l'on donne les variations de l'énergie d'activation de conductibilité avec la composition. On met en évidence une discontinuité de structure au voisinage de 20 % d'acide dans l'eau et l'on suppose l'existence de deux associations moléculaires.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié les mélanges à faibles teneurs en eau. Nous avons repris cette étude en augmentant le degré de pureté de l'acide utilisé dont les caractéristiques énergétiques sont alors légèrement modifiées. L'étude porte sur la zone allant de 1 à 99 % d'acide dans l'eau. Pour les faibles teneurs en eau on a pu mettre en évidence six transformations successives en milieu liquide et quatre seulement en solutions diluées d'acide dans la zone de température considérée (inférieure à 50°). Les courbes de variation des températures correspondant à ces différentes transformations (*fig.* 1) délimitent des zones concentration-température dans lesquelles on a suivi les variations de l'énergie d'activation de conductibilité [2] :

$$E_\lambda = \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \ln \lambda.$$

Ces courbes convergent vers les températures de fusion des corps purs. Pour les faibles teneurs en eau les énergies E_λ correspondant à chacune de ces zones sont égales, la transformation affectant seulement le milieu et non les porteurs de charges. Pour les concentrations en eau supérieures on note une variation discontinue de ces énergies entre chaque zone. Les variations, avec la composition, des énergies E_λ correspondantes à chacune des zones concentration-température montrent (*fig.* 2) une anomalie importante pour une concentration comprise entre 20 et 25 % d'acide dans l'eau. Cette valeur correspond au maximum de conductibilité des mélanges eau-acide acétique. Par ailleurs, elle correspond exactement à celle indiquée [3], [4] dans le cas de la dismutation de Pb_3O_4 en milieu acétique, comme frontière entre les solutions « aqueuses » d'acide où l'oxyde réagit sous forme de solution saturée et les solutions « acétiques » d'eau où l'oxyde réagit à l'état solide, le mécanisme réactionnel et les variations de la tension rédox du système étant différents. L'ensemble de ces éléments conduit à supposer l'existence de structure différente pour ces deux types de solutions. Par ailleurs, on note sur les courbes de transformation (*fig.* 1) trois zones distinctes pouvant être reliées à des associations moléculaires

pour lesquelles le rapport CH_3COOH/H_2O vaudrait 1/4, 1/1, 4/1. Ces différentes valeurs seraient en relation, d'une part avec la solvatation du proton par 4 mol d'eau ([4]), ([5]) correspondant au système ionique CH_3COO^-, $H^+(H_2O)_4$ et, d'autre part, avec une solvatation possible par 4 mol d'acide avec le système ionique OH^-, $H^+(CH_3COOH)_4$. La composition moyenne correspondrait à une importance équivalente des deux systèmes. On aurait alors pour les corps purs les systèmes ioniques OH^-, $H^+(H_2O)_4$ et CH_3COO^-, $H^+(CH_3COOH)_4$. L'existence de ces différents ions permet d'expliquer la conductibilité dans le système eau-acide acétique ([3]), ([4]) et l'interprétation des résultats précédents.

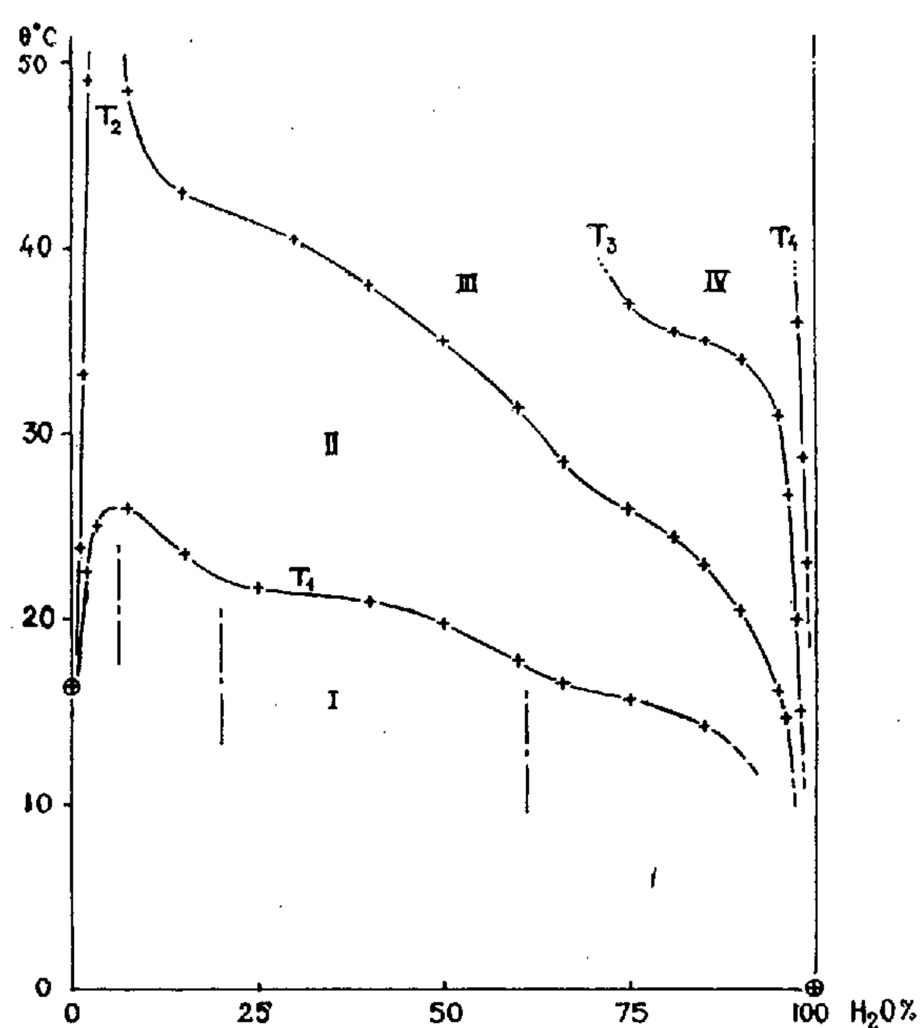


Fig. 1.

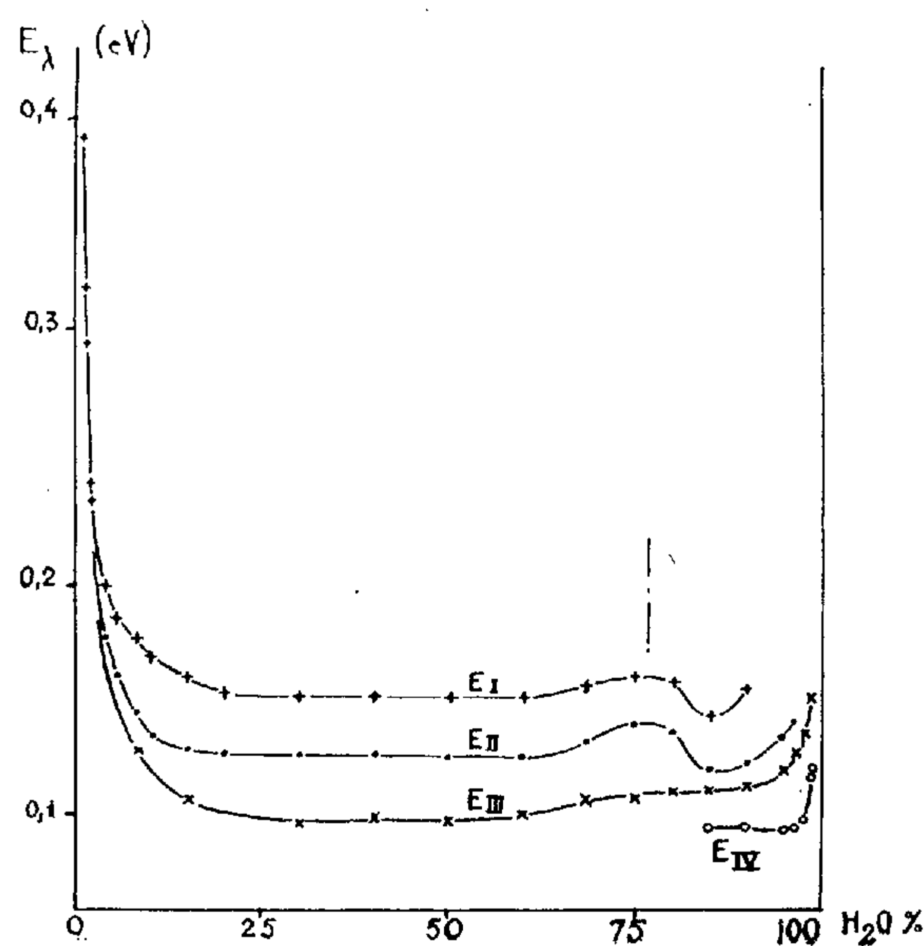


Fig. 2.

L'énergie électrostatique emmagasinée par la solvatation ([5]) étant plus faible pour le proton solvaté par 4 mol d'acide que pour le proton solvaté par 4 mol d'eau, l'énergie d'activation de conductibilité se trouvera donc modifiée considérablement dès l'apparition au sein du liquide des ions $H^+(CH_3COOH)_4$. En effet. le dipôle équivalent à la molécule d'acide acétique possède un moment dipôlaire de 1,04 debye ([6]) correspondant à un seul couple de charge, et situé à une plus grande distance du proton central que le doublet équivalent à la molécule d'eau. On peut noter l'apparition de ces ions sur la figure 1 entre 20 et 25 % d'acide, cette concentration décroissant quand la température augmente. Enfin étant donné les dimensions de la molécule d'acide acétique, on peut estimer à 4,5 Å environ le rayon de l'ion $H^+(CH_3COOH)_4$, ce qui, en tenant compte des dimensions admises pour l'ion OH^-, donne pour valeur de la distance

minimale d'approche de ces deux ions une valeur proche de 5,5 Å, voisine de celle trouvée expérimentalement (7), en accord avec la théorie de Denison et Ramsey (8).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) G. Perrault et J. Brenet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 104.
(2) I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Oxford, 1946.
(3) G. Perrault, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, juillet 1960.
(4) G. Perrault et J. Brenet, *Electrochemica Acta* (sous presse).
(5) G. Perrault, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4145.
(6) B. Briegleb, *Z. Phys. Chem.*, 10 B, 1930, p. 205.
(7) Th. B. Hoover, *Thèse*, Pennsylvania State University, juin 1960.
(8) J. T. Denison et J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2615.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de réactions d'addition par des mesures de permittivité.* Note (*) de MM. **Claude Abgrall** et **Roger Barre**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les mesures de permittivité permettent de mettre nettement en évidence l'existence de combinaisons chimiques. La méthode [1] consiste à étudier des mélanges de deux solutions équimoléculaires de deux corps polaires A et B dans un même solvant non polaire : la permittivité varie linéairement en fonction de la proportion de l'une des solutions dans le mélange avec une cassure à un endroit qui correspond à un rapport stœchiométrique de A et B.

Le fondement de la méthode est nettement empirique : on vérifie préalablement que la permittivité de chacune des solutions varie linéairement en fonction de la concentration de A et B respectivement dans un domaine qui encadre la concentration choisie pour les mesures. La figure 1 représente les variations $\varepsilon(N)$ (N, concentration moléculaire) de plusieurs solutions benzéniques : la linéarité se conserve jusqu'à 1 mole/l, on a choisi 0,5 mole/l pour les mélanges de solutions. La figure 2 représente les résultats pour les solutions d'acide acétique et de pyridine, la figure 3 pour les mélanges de solutions d'aniline et de phénol, à plusieurs températures. On voit que dans le premier cas la cassure se produit pour des proportions équimoléculaires, dans le second cas pour un rapport de 2 mol de phénol à 1 mol d'aniline.

Silberstein [2] a donné une justification thermodynamique de la linéarité de la courbe permittivité-concentration pour des solutions idéales : ce n'est pas le cas des solutions relativement concentrées étudiées ici. On peut en rendre compte plus valablement [3] à partir de l'équation de Debye :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{K} N_K \left(\alpha_K + \frac{\mu_K^2}{3kT} \right)$$

(N_K, molécules par unité de volume du corps K de moment μ_K et de polarisabilité α_K).

Pour nos mesures, il suffit de remarquer que $\varepsilon + 2$ est stationnaire à concentration variable (ε varie au plus de 0,2 autour de la valeur 4,5, et ceci serait plus rigoureux avec des solutions équimoléculaires plus diluées).

Cette équation permet aussi de rendre compte de la discontinuité de la pente de la courbe. Par exemple, pour le cas aniline-phénol, dans la première partie linéaire on a en solution l'aniline et le composé d'addition, dans la deuxième partie linéaire on a le composé et le phénol. A l'endroit de la cassure, il y a remplacement du phénol par l'aniline, donc variation brusque du terme correspondant $\alpha_K + (\mu_K^2/3\,kT)$.

Notons que le raisonnement suppose la réaction complète; le fait que cette hypothèse n'est sans doute qu'approchée est contrebalancé par le degré de concentration non négligeable des corps réagissants et par la

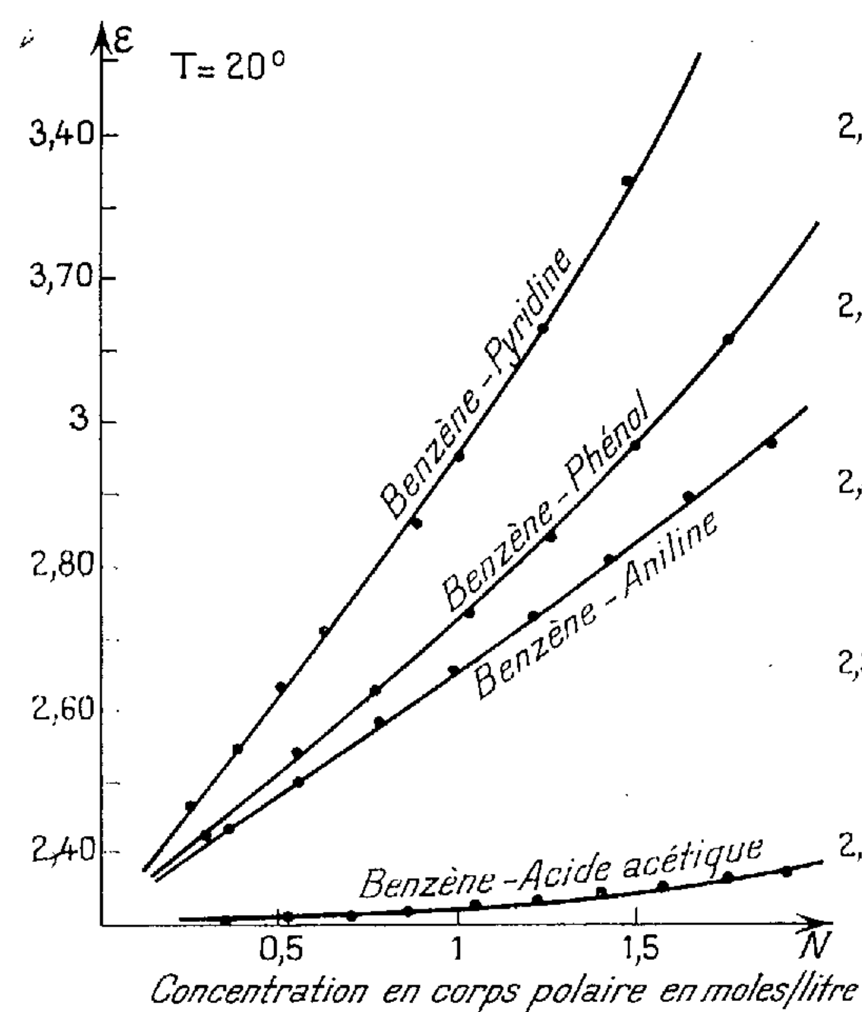


Fig. 1.

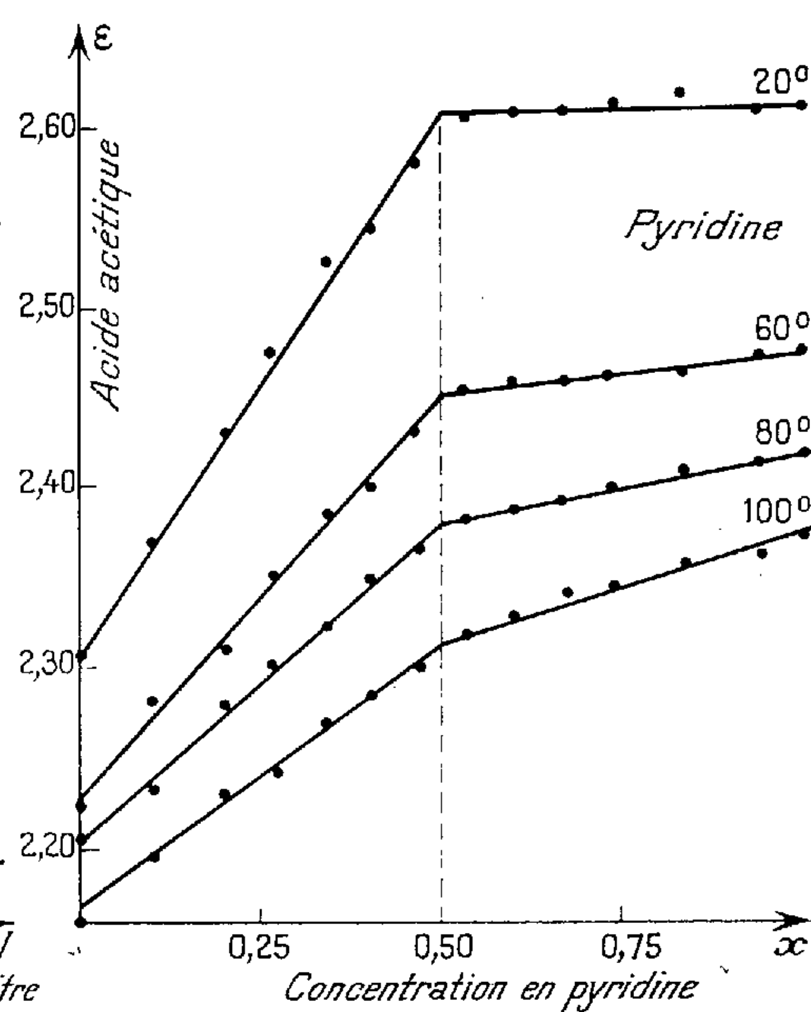


Fig. 2.

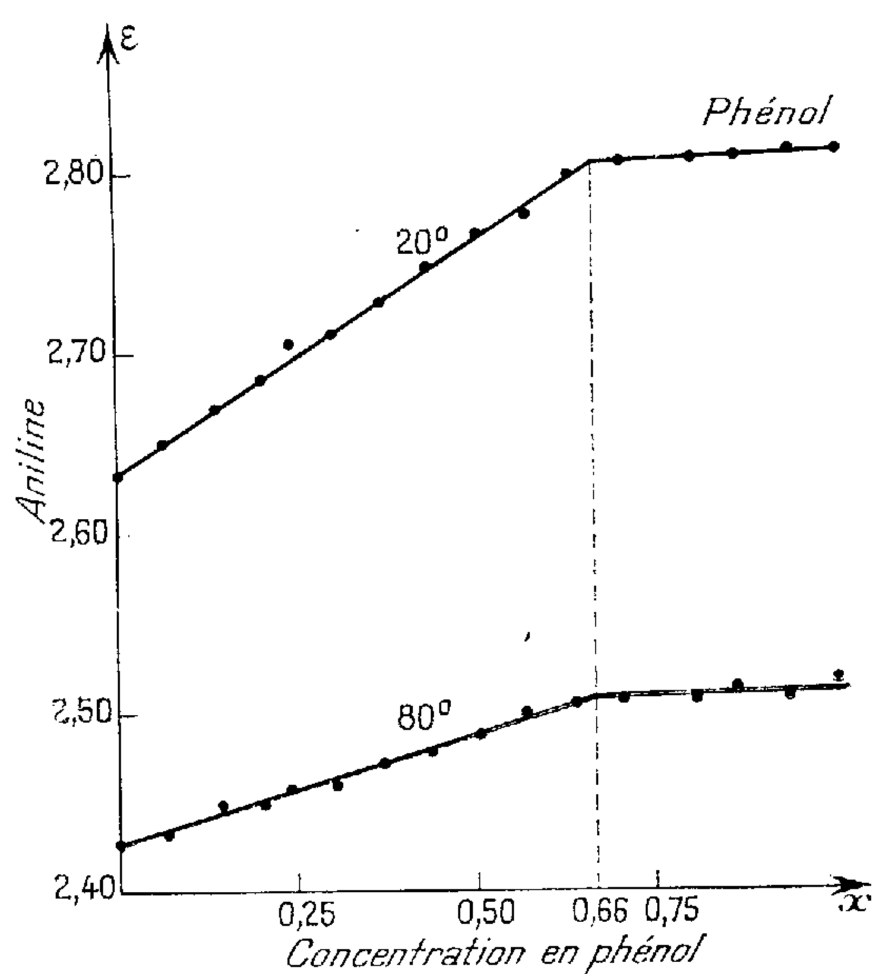


Fig. 3.

constance de la concentration pour les divers mélanges; il ne tient pas compte de l'association des molécules polaires bien connue, par exemple pour l'acide acétique.

L'intérêt des mesures à plusieurs températures est de mettre en évidence le domaine de stabilité des composés : les interactions qui assurent leur individualité chimique sont contrebalancées par l'agitation thermique. On voit sur les figures 2 et 3 que l'angle obtus des deux portions de droite s'ouvre régulièrement et laisse prévoir l'obtention d'une droite pour une température suffisamment élevée : le composé serait dissocié complètement; l'étanchéité actuelle de la cellule (4) de mesure nous a limité à 100°. De nouvelles mesures à plus hautes températures sont projetées ainsi que des études parallèles par d'autres méthodes (mesure du moment dipolaire des composés, cryoscopie, mesure de densités) afin de mettre en évidence les processus élémentaires mis en jeu.

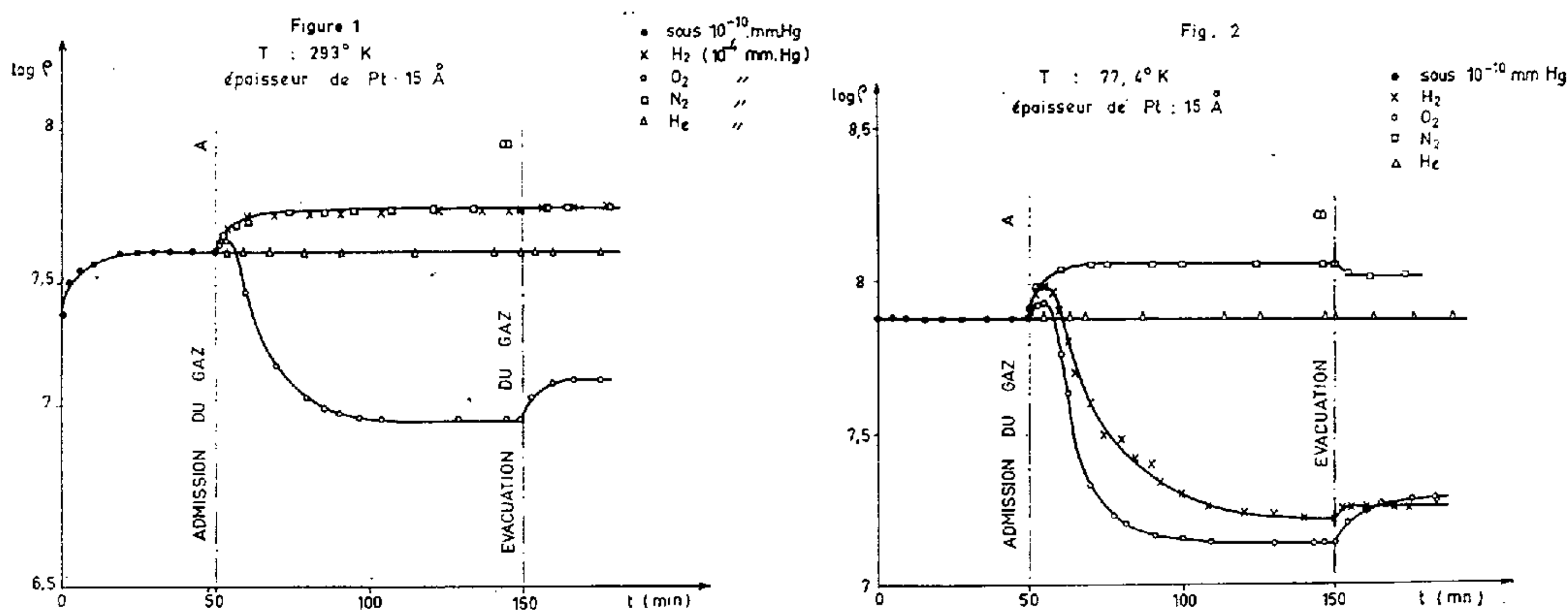
(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 10, 1938, p. 397-483.
(2) L. SILBERSTEIN, *Wied. Ann.*, 56, 1895, p. 661.
(3) R. BARRE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(4) C. ABGRALL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 76.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption des gaz et conductibilité électrique des couches très minces de platine.* Note (*) de M. **Sen-Sik Minn**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les variations de la résistance électrique de dépôts très minces de platine, causées par adsorption des gaz, dépendent de la nature des films adsorbés. Les résultats expérimentaux à 293 et à 77,4°K, examinés en fonction des potentiels d'ionisation et des électroaffinités des gaz, suggèrent que l'hydrogène est d'abord adsorbé toujours à l'état atomique puis, à 77,4°K, à l'état moléculaire et, qu'à ces deux températures, l'oxygène donne d'abord un film atomique puis un film moléculaire, l'azote est seulement adsorbé à l'état atomique, et l'hélium ne peut être adsorbé.

Dans une enceinte à ultra-vide nous avons étudié, à 293 et à 77,4°K, les variations de la résistance électrique de dépôts très minces de platine, causées par l'adsorption d'hydrogène, d'oxygène, d'azote ou d'hélium. Les dépôts, préparés dans un vide de 10^{-10} mm Hg complètement exempt de mercure ([1]), sont obtenus par évaporation thermique. Leur résistance superficielle initiale à 293°K était $2.10^7\ \Omega$, correspondant à 15 Å environ. Les gaz spectroscopiquement purs se trouvaient admis sous 5.10^{-4} mm Hg, à travers une membrane perméable ou par ouverture progressive d'une vanne selon les cas. Durant l'adsorption, la pression était continuellement rajustée, et l'on enregistrait la résistance électrique des dépôts.



Les figures 1 et 2 concernent respectivement des dépôts maintenus à 293 et à 77,4°K. Notons que l'hélium n'est pas adsorbé, que les effets causés par O_2 sont semblables aux deux températures, qu'avec N_2 on n'observe que des augmentations de résistance, et que H_2 produit des variations différentes selon la température.

Comme on le montre en détail dans un autre Mémoire ([2]), les effets décrits ne peuvent être dus ni à l'action mécanique du choc des molécules (dépôts insensibles à l'hélium), ni à un réarrangement de la couche métallique, dû à l'échauffement local causé par le dégagement de la chaleur

d'adsorption (l'effet serait alors toujours de même signe et ne se manifesterait pas aux basses températures). Par ailleurs, on peut prévoir le signe des liaisons de covalence polarisée [2], [3], qui peuvent se former par adsorption des gaz à la surface des métaux, en considérant l'électroaffinité et le potentiel d'ionisation du gaz en fonction du travail de sortie du métal : si le niveau occupé le plus élevé de l'adsorbat se place au-dessus du niveau de Fermi du métal, un électron peut être déplacé de l'adsorbat vers le métal, et le film adsorbé est positif vers l'extérieur. Inversement, s'il y a un niveau d'énergie vacant au-dessous du niveau de Fermi du métal. Quand les charges positives de la couche dipolaire formée par adsorption apparaissent orientées vers l'extérieur, le travail de sortie électronique est diminué, et inversement dans le cas contraire.

Or il est admis [4] que la résistance électrique des couches métalliques granulaires suit une loi exponentielle dépendant du travail de sortie φ (ce travail de sortie est très faible et correspondrait à une sorte d'énergie d'activation). Il en résulte que la résistance électrique doit suivre les variations de φ.

TABLEAU I.

Films formés sur platine en liaison avec les électroaffinités et les potentiels d'ionisation des gaz.

Gaz.	Électroaffinités (eV) [6], [7], [8].	Potentiels d'ionisation (eV) [9].	Signe des films formés sur platine à 293°K.	Signe des films formés sur platine à 77,4°K.
H	+0,74	+13, 5	—	—+
H_2	—2, 4	+15, 6		
O	+1, 0	+13,55	—+	—+
O_2	—1, 2	+12, 5		
N	—0,6 ∼ 0,0	+14,48	—	—
N_2	-	+15, 5		
He	—0,53	+24, 4	Aucun	Aucun

Pour comparer les films formés par adsorption, nous avons dressé le tableau I, où nous donnons les électroaffinités [5], [6], [7], les potentiels d'ionisation [8] des gaz à l'état atomique et à l'état moléculaire, et enfin les signes des films formés, observés expérimentalement. Si l'on suppose la formation de liaisons de covalence polarisée, à un faible potentiel d'ionisation du gaz doit correspondre la naissance d'un film positif, et à une électronégativité élevée, celle d'un film négatif, le signe du film dépendant, en définitive, des effets conjugués de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation. Ainsi se formeront aisément les films positifs de O, O_2, H et, dans une moindre mesure, de N. Quant aux films négatifs, on les obtiendra avec plus de facilité pour O, H, He puis N. L'examen du tableau I et la connaissance des énergies de dissociation des gaz (quelques électrons-volts) nous suggèrent :

Système Pt-H_2. — Le film négatif correspond à l'hydrogène atomique (puisque l'électro-affinité de cet atome est élevée); et le film positif donc à l'hydrogène moléculaire.

Système Pt-O_2. — Le film négatif correspond à l'oxygène atomique (puisque cet atome est le plus électronégatif) et le film positif à l'oxygène moléculaire (il apparaît même à 293°K et ceci s'explique par la faible valeur du potentiel d'ionisation de la molécule O_2).

Système Pt-N_2. — En raison des valeurs élevée du potentiel d'ionisation pour l'azote dissocié ou non dissocié il est normal de ne pas observer de film positif. Le film négatif correspond sûrement à l'azote atomique; en effet, bien que l'électroaffinité de l'atome d'azote soit faible, celle de la molécule est certainement très inférieure à zéro.

Système Pt-He. — Le potentiel d'ionisation de l'hélium est trop élevé et ce gaz ne peut former de liaison de covalence avec le platine.

Les résultats, que nous avons décrits ici, ne peuvent évidemment à eux seuls prétendre à une conclusion décisive; mais il est intéressant de constater que notre méthode simple, qui se ramène à une mesure de résistance électrique, permet de rendre compte des différents états d'adsorption des gaz par les surfaces métalliques.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) S. MINN, Mlle S. OFFRET et B. VODAR, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3445.
(2) Mlle S. OFFRET, *Thèse*, Paris, 1961.
(3) J. C. P. MIGNOLET, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 19.
(4) W. M. H. SACHTHER et G. J. H. DORGELO, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 27.
(5) N. MOSTOVETCH et B. VODAR, *Semi conducting materials*, 1951, p. 260.
(6) H. S. W. MASSEY, *Negative ions*, Cambridge University Press, 1950.
(7) H. A. SKINNER et H. O. PRICHARD, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1254.
(8) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782.
(9) *Handbook of Chemistry and Physics*, 34e éd., 1952, p. 2177-2182.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'autodiffusion de l'uranium en phase α.* Note (*) de MM. **Yves Adda**, **Alexis Kirianenko** et **Claude Mairy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au moyen de techniques déjà décrites ([1]), ([2]), on a déterminé les coefficients de l'autodiffusion et l'énergie d'activation correspondant à l'autodiffusion de l'uranium en phase α. Une étude autoradiographique montre, d'autre part, que l'autodiffusion en volume s'accompagne d'une autodiffusion intergranulaire au-dessous de 600°C, et que l'anisotropie de diffusion est probablement faible.

Dans des publications antérieures ([1]), ([2]), ([3]) on avait déjà déterminé les constantes caractérisant l'autodiffusion de l'uranium dans les phases γ (cubique centrée) et β (quadratique). Le présent travail, concernant l'autodiffusion de l'uranium en phase α (orthorhombique), a été effectué en utilisant des techniques analogues à celles employées dans l'étude de l'autodiffusion en phase β ([3]).

Les couples de diffusion sont composés de deux cylindres de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, l'un d'uranium naturel et l'autre d'uranium enrichi en ^{234}U. Ce dernier est constitué par l'uranium (d'origine américaine) enrichi à 20 % en ^{235}U sur lequel on a observé un fort enrichissement en ^{234}U.

La soudure et le traitement de diffusion sont réalisés simultanément en maintenant ces cylindres bout à bout dans une presse à vis ([3]); on dispose entre eux des fils de tungstène de quelques microns destinés à repérer l'interface de soudure.

Les traitements de diffusion sont effectués sous un vide de 10^{-6} mm Hg environ, à une température comprise entre 500 et 650°C. Cette température maintenue constante à $\pm 0°,5$ pendant toute la durée des traitements qui varie de 700 à 1000 h.

La température des essais étant relativement basse par rapport au point de fusion de l'uranium, on pouvait supposer l'existence d'une autodiffusion intergranulaire. Pour préciser ce point, nous avons effectué à l'aide de plaques nucléaires des autoradiographies sur des sections parallèles à l'interface de soudure. Ces autoradiographies nous ont permis de mettre en évidence, à l'extrémité de la zone de diffusion exclusivement, l'existence d'une autodiffusion intergranulaire aux températures inférieures à 600°C (*fig.* 1 et 2).

On constate de plus, que, lorsque la diffusion s'effectue dans le volume, la densité de trajectoires ne semble pas varier avec l'orientation cristalline. Ce résultat indique, en bon accord avec le travail de Resnick ([4]), que l'anisotropie d'autodiffusion en phase α est probablement faible.

Dans le but d'établir les courbes concentration-pénétration, des échantillons ont été sectionnés parallèlement à l'interface de soudure sur un tour de précision ([2]).

La concentration en ^{234}U est alors déterminée en fonction de la pénétration par la mesure de l'activité superficielle α des sections de l'échantillon. Cette mesure s'effectue au moyen d'une chambre à ionisation (2), (5).

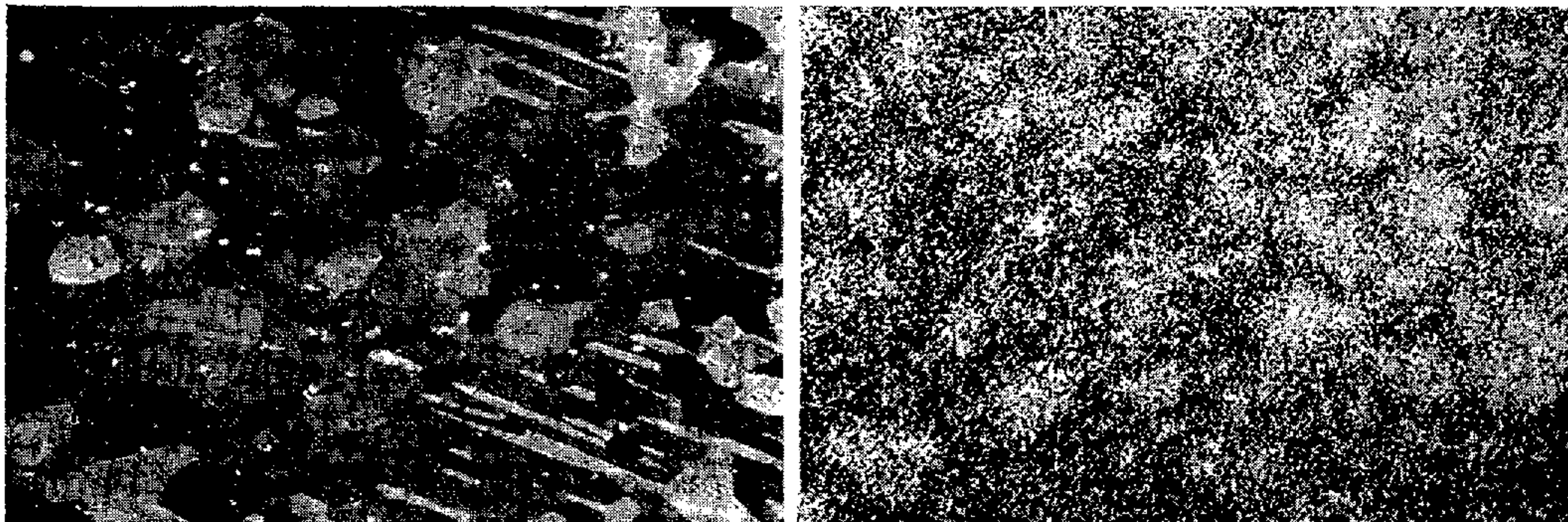


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie en lumière polarisée d'un échantillon ayant subi un traitement de diffusion à 600° pendant 784 h (G × 120).

Fig. 2. — Autoradiographie caractéristique d'un échantillon ayant subi un traitement de diffusion à 600° pendant 784 h (G × 120).

Les courbes concentration-pénétration ainsi établies sont transformées en des droites, lorsqu'on les porte en coordonnées gausso-arithmétiques; la cinétique de diffusion en volume n'est donc pas sensiblement influencée par la diffusion intergranulaire. La solution de l'équation de Fick correspondant à nos conditions expérimentales est alors

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2}\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

avec

$$\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2)\,dz;$$

où z est une variable d'intégration;

C (x, t) représente, après une durée de diffusion, t l'enrichissement en isotope radioactif au point d'abcisse x, par rapport à l'uranium naturel (2);

C_0 représente la différence de teneur en isotope radioactif entre l'uranium enrichi et l'uranium naturel (2).

Les coefficients de diffusion calculés à partir de cette solution sont portés dans le tableau ci-dessous; ils sont déterminés avec une précision évaluée à ± 10 %.

Température (°C)....	580	615	625	650
$D(cm^2.s^{-1})$........	1.10^{-13}	$2.4.10^{-13}$	$3.8.10^{-13}$	$6.0.10^{-13}$

Le logarithme du coefficient de diffusion variant linéairement en fonction de la température absolue (*fig.* 3), on détermine l'énergie d'activation Q et

le facteur de fréquence D_0 correspondant à l'autodiffusion de l'uranium en phase α. L'énergie d'activation n'étant connue qu'avec une précision estimée inférieure à $\pm$ 2 k cal/at-g, la valeur de D_0 est trop peu précise pour avoir une signification physique certaine :

$$Q \simeq 40 \text{ kcal/at-g}, \qquad D_0 = 2.10^{-3} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

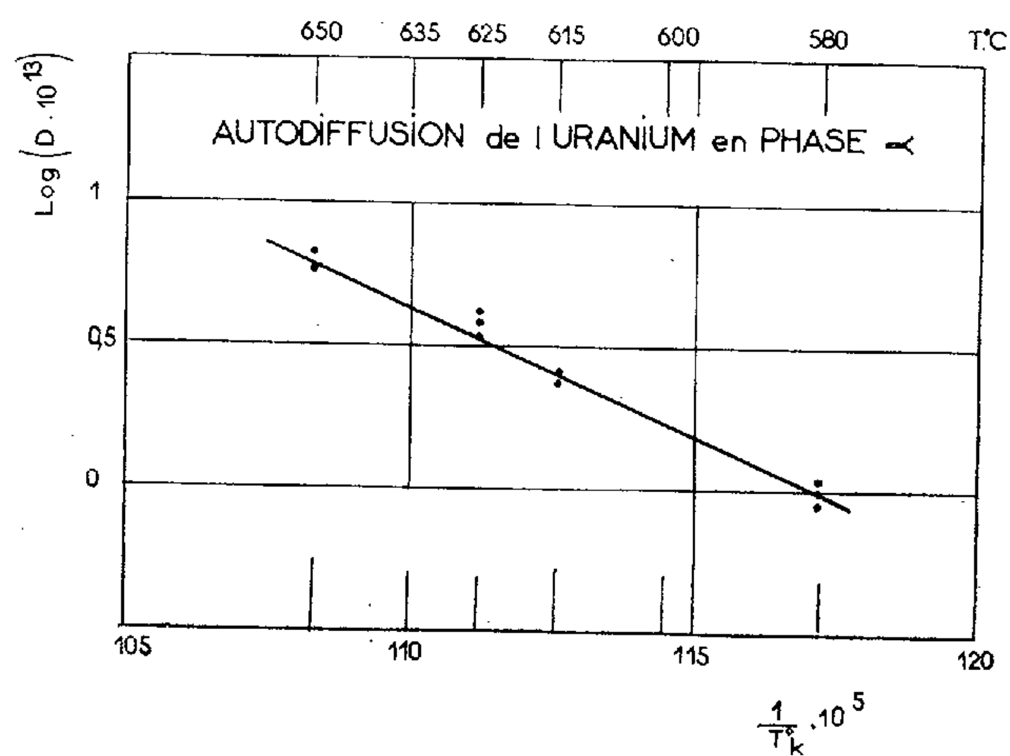


Fig. 3.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744.

(2) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *J. Mat. Nucl.*, 2, 1959, p. 120.

(3) Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1959, p. 300.

(4) R. RESNICK, L. S. CASTLEMAN et L. SEIGLE, *Rapport U. S.-A. E. C.*, S. E. P., 255, 1960.

(5) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *J. Mat. Nucl.* (sous presse).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative de l'enrichissement superficiel en arsenic au cours de l'oxydation dans un alliage de fer faiblement allié en cet élément.* Note (*) de MM. **Franc Vodopivec** et **André Kohn**, transmise par M. Georges Chaudron.

La dissolution électrolytique par couches successives d'échantillons de fer à 0,075 % As chauffés dans une atmosphère oxydante, puis irradiés dans un réacteur nucléaire, a permis une étude quantitative de la répartition de l'arsenic au voisinage de l'interface métal-oxyde. Les courbes obtenues sont différentes suivant que l'oxydation a été réalisée en phase α ou γ.

L'emploi de la méthode autoradiographique avait permis de constater que la plupart des éléments d'alliage et impuretés contenus dans les aciers se concentraient à la surface du métal lorsque celui-ci s'oxydait par chauffage dans une atmosphère oxydante. L'emploi d'une technique radioactive, qui a déjà permis d'étudier quantitativement cet enrichissement dans le cas du soufre ([1]), a été reprise ici pour l'arsenic; en effet, les techniques variées employées par d'autres auteurs pour étudier ce phénomène n'ont pas permis jusqu'à présent de faire des déterminations quantitatives très précises ([2]), ([3]).

Conditions des essais. — Les essais ont été effectués sur des échantillons cylindriques d'un alliage de fer à 0,075 % As; ceux-ci, après avoir été chromés sur leur surface latérale et leur face inférieure, ont été oxydés à 800 ou 1000°C dans une atmosphère hydrogène-vapeur d'eau.

Examen micrographique et autoradiographique. — Les autoradiographies effectuées sur des échantillons découpés suivant un plan perpendiculaire à la face oxydée ont confirmé l'existence d'une couche enrichie en arsenic à l'interface oxyde-métal. L'examen micrographique révèle également l'existence de cette couche qui est séparée du métal de base par un joint nettement visible dans les échantillons oxydés à 1000°C, et par un bord un peu moins bien marqué dans les échantillons oxydés à 800°C. L'épaisseur de cette couche est sensiblement uniforme tout le long de l'interface; on observe cependant des variations faibles, mais nettes, de cette épaisseur entre deux grains consécutifs et une pénétration du métal enrichi en arsenic le long des joints de grains existant pendant le traitement d'oxydation.

Le profil de l'interface métal-oxyde est très régulier sur les échantillons oxydés à 1000°, alors qu'il présente de nombreuses irrégularités sur les échantillons oxydés à 800°, (on distingue des proéminences de l'oxyde dans le métal et des îlots de métal encastrés dans l'oxyde).

Étude de l'enrichissement. — La détermination de la variation de la teneur en arsenic dans la pellicule d'oxyde et la couche externe du métal a été effectuée en dissolvant, par attaque anodique dans un bain Jacquet, des couches successives d'environ 1 μ d'épaisseur sur les échantillons préalablement irradiés dans un réacteur nucléaire (formation d'arsenic

radioactif 76 de période 26 h), et en mesurant l'activité du sulfure d'arsenic recueilli après précipitation dans les solutions d'attaque.

Les résultats obtenus par cette méthode, et confirmés par quelques mesures ponctuelles effectuées à la microsonde de Castaing, montrent une différence sensible de la répartition de l'arsenic dans la couche enrichie entre les échantillons oxydés à 800°C et les échantillons oxydés à 1000°C. Cette différence qui est en rapport avec les différences observées dans l'aspect micrographique des couches enrichies, s'explique par le mécanisme différent de leur formation. Lorsque l'oxydation s'effectue à 800°C en phase α, l'arsenic, malgré son augmentation de concentration, demeure

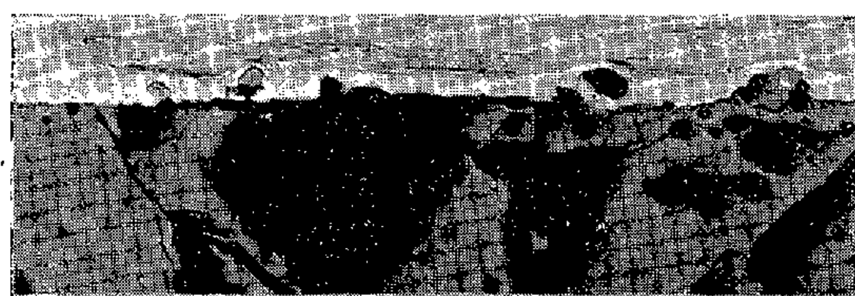


Fig. 1. — Oxydation à 800°C.

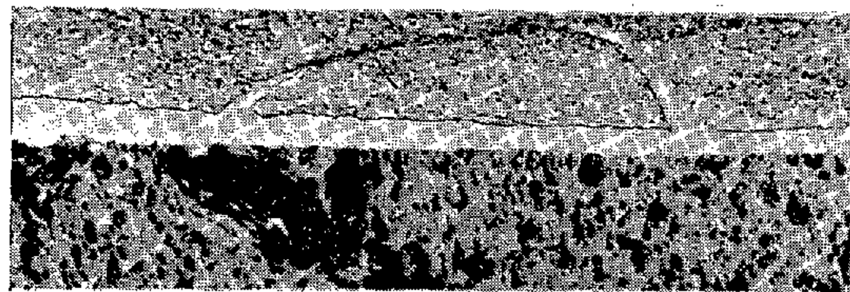


Fig. 2. — Oxydation à 1000°C.

en solution solide dans la ferrite; la répartition dans la zone enrichie est représentée par la courbe *a* de la figure 3. Lorsque l'oxydation a lieu dans le domaine γ, l'enrichissement en arsenic atteint rapidement une valeur telle que l'austénite se transforme en ferrite dans la zone externe de la couche enrichie; la répartition de l'arsenic est représentée, dans ce cas, par la courbe *b* de la figure 3. La courbe théorique en tirets représente plus vraisemblablement la répartition réelle que la courbe en traits pleins déterminée d'après les valeurs moyennes mesurées sur une surface comprenant des nombreux grains où la cinétique de l'enrichissement n'est pas identiquement la même pour tous.

La répartition de l'arsenic présente, dans ce cas, une variation brusque qui se situe à l'endroit du joint visible au microscope, où se trouvait la limite entre la ferrite riche en arsenic et l'austénite à teneur plus faible en cet élément.

Cinétique de l'enrichissement. — Nous avons mesuré au microscope l'épaisseur de la couche enrichie en arsenic : l'épaisseur de la pellicule d'oxyde a été déterminée d'après l'augmentation de poids des échantillons. En utilisant les valeurs ainsi obtenues, on a calculé la teneur

moyenne en arsenic de la couche enrichie en admettant qu'elle contenait tout l'arsenic provenant de l'épaisseur de métal oxydé.

La valeur de cette teneur moyenne augmente lorsqu'on augmente la vitesse d'oxydation (atmosphère plus riche en vapeur d'eau); elle varie peu au cours du temps lorsque l'oxydation est effectuée à 800°, mais augmente lorsque l'oxydation a lieu à 1000°C.

Nous avons, par ailleurs, constaté que, dans les deux cas, la couche enrichie croît en épaisseur suivant une loi parabolique en fonction du temps.

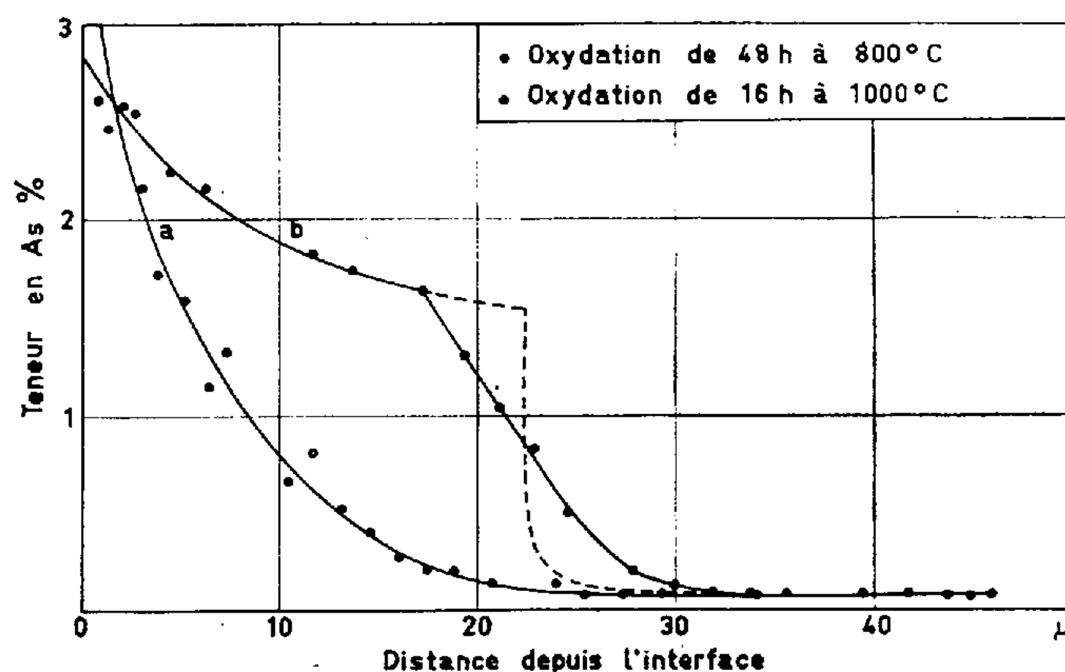


Fig. 3. — Courbes de répartition de l'arsenic au voisinage de l'interface métal-protoxyde après oxydation dans une atmosphère à 30 % d'hydrogène et 70 % de vapeur d'eau.

Conclusions. — L'étude quantitative de la répartition de l'arsenic dans des échantillons d'alliage à 0,075 % As, chauffés à 800 ou 1000°C dans une atmosphère oxydante, a montré que la pellicule d'oxyde était pratiquement dépourvue de toute trace de cet élément. En raison de la faible vitesse de diffusion dans le fer, l'arsenic s'accumule au voisinage de l'interface où sa teneur peut atteindre, après quelques dizaines d'heures, une valeur 30 à 40 fois plus élevée que sa concentration initiale. Les teneurs ainsi obtenues sont cependant insuffisantes pour provoquer la formation d'arséniure de fer ou d'une phase liquide aux températures où ont été effectuées les oxydations.

Les courbes de répartition de l'arsenic dans les échantillons oxydés à 800°C ont la forme régulière de courbes de diffusion en phase homogène. Les courbes relatives aux échantillons oxydés à 1000°C présentent une brisure correspondant à la limite de séparation entre la phase α formée par suite de l'enrichissement, et la phase γ existant à cette température dans le métal de base.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) C. DE BEAULIEU et M. CAGNET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.

(2) P. I. KOULESHOV et I. I. TCHAIKA, *Fisika Metallov i Metallovedenie*, 7, n° 1, 1959.

(3) D. S. KAZARNOVSKII et T. M. RAVITSKAIA, *Isvetzia Acad. Nauk S. S. S. R.*, n° 4, 1959, p. 15-27.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur la texture des tôles en rapport avec leur comportement à l'emboutissage.* Note (*) de Mlle **Monique Angeli**, MM. **Bernard Jaoul** et **Charles Crussard**, présentée par M. Albert Portevin.

On peut expliquer la direction des cornes d'emboutissage dans les tôles d'acier doux par la présence des deux orientations (100) [011] et (110) [001] dans leur texture, en considérant l'anisotropie des limites d'élasticité qu'elles entraînent et les phénomènes de rotation liés à la déformation des cristaux.

Nous avons étudié par diffraction de rayons X les textures d'un certain nombre d'aciers doux qui, par emboutissage dans un essai de coupelle, donnent naissance à des cornes. Ces aciers peuvent être répartis en deux groupes : dans le premier les cornes sont dirigées à 45° de la direction de laminage, dans le second à 0 et 90°.

Le tracé des figures de pôles des plans {110} effectué à l'aide d'un goniomètre à compteur n'a pas fait apparaître de différences importantes ni systématiques entre les textures des aciers de l'un et l'autre groupes. Par contre l'étude de la répartition des axes ⟨100⟩ dans le plan des tôles a permis de mettre en évidence une forte densité d'axes ⟨100⟩ suivant la direction de laminage pour les aciers du second groupe, à 45° de celle-ci pour les aciers du premier groupe. Parmi les orientations de laminage ou de recristallisation des aciers doux couramment admises, seules les orientations (100) [011] et (110) [001] peuvent être à l'origine de ces concentrations d'axes. La mesure des intensités de rayonnement X diffracté a permis d'évaluer pour un même acier le rapport des densités d'axes ⟨100⟩ à 45 et 0° de la direction de laminage, qui mesure l'importance relative des deux orientations (100) [011] et (110) [001]. Nous avons trouvé, par une trentaine d'essais, que ce rapport variait entre 0,8 et 5 pour les aciers présentant les cornes à 45° et entre 0,8 et 0,3 pour ceux qui présentent les cornes à 0 et 90°. Il apparaît donc que les importances relatives des deux orientations (100) [011] et (110) [001] déterminent la direction des cornes, le rapport 0,8 semblant correspondre à une valeur critique.

Par ailleurs nous avons étudié l'anisotropie des propriétés magnétiques de chaque acier placé sur un support à fibre de torsion dans un champ magnétique parallèle au plan de laminage. Le moment des forces magnétiques en fonction de l'angle θ du champ et de la direction de laminage peut se mettre sous la forme simplifiée

$$M = A_1 \sin 2\theta + A_2 \sin 4\theta. \quad (1)$$

Nous avons trouvé que le signe du coefficient A_2 était lié à la direction des cornes : avec la convention de signe que nous avons choisie, A_2 est positif pour les aciers présentant les cornes à 45° et négatif pour les autres; il tend à s'annuler pour les aciers qui ne présentent pas d'anisotropie à

l'emboutissage. Pour un acier dont la texture idéale comporterait seulement les deux composantes (100) [011] et (110) [001] dans le rapport x/y, le calcul montre que le coefficient A_2 de l'expression (1) serait positif ou négatif selon que x/y serait supérieur ou inférieur à 0,75. Cette valeur, proche de celle obtenue par diffraction des rayons X, confirme les résultats précédents. Dans un acier à texture plus complexe, les deux orientations citées sont celles qui introduisent les termes les plus importants dans l'expression (1), ce qui justifie les simplifications faites.

On peut interpréter les résultats précédents à partir de la déformation des monocristaux, en supposant que les cornes se développent dès le début de la déformation dans les zones où prédomine l'allongement par traction; nous verrons plus loin que l'assimilation des tôles à forte texture à des cristaux isolés se vérifie expérimentalement.

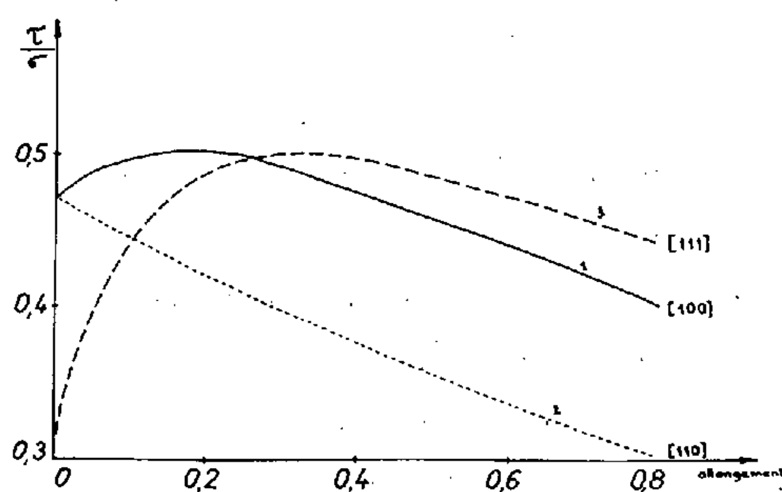


Fig. 1.

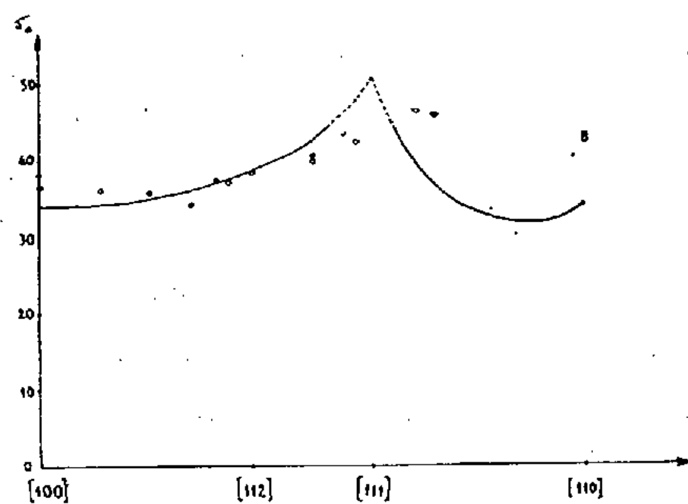


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du rapport τ/σ en fonction de l'allongement pour les orientations indiquées de l'axe de traction.

Fig. 2. — Courbe de variation de limite élastique en traction de cristaux d'orientation variable dans l'hypothèse d'une scission critique constante de 16 kg/mm².

O Points expérimentaux obtenus avec une tôle de fer silicium de texture (110) [001].

Dans les cristaux de fer le glissement a lieu suivant une direction $\langle 111 \rangle$ et dans le plan de scission maximale [1]; le rapport τ/σ de la composante de scission effective à la contrainte de traction corrigée de la réduction de section s'écrit alors

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{1}{2} \sin 2\lambda, \tag{2}$$

λ étant l'angle entre l'axe de traction et la direction de glissement. Au cours de la déformation il y a rotation du réseau entraînant une diminution de λ et τ/σ varie comme le montrent les courbes 1, 2, 3 de la figure 1 relatives chacune à une orientation particulière de l'axe de traction.

Ces courbes montrent que les directions de moindre résistance sont, au début, celles qui correspondent aux axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Mais, par la suite de la déformation, le rôle des axes $\langle 100 \rangle$ devient prédominant

puisque la scission active continue de croître pour eux, alors que celle des cristaux orientés selon $\langle 110 \rangle$ décroît. La formation de cornes correspondant à un allongement local, on peut expliquer ainsi que dans la texture (110) [001] les cornes apparaissent à 0° (direction [001]) et 90° (direction [110]) mais que les premières l'emportent (corne à 0° plus forte). Pour la même raison dans la texture (100) [011] les directions [010] et [001] finissent par l'emporter, d'où les cornes à 45°.

Nous avons, dans cette interprétation, assimilé le comportement mécanique des tôles à forte texture à celui d'éprouvettes monocristallines, en faisant intervenir notamment les mêmes phénomènes de rotation du réseau. Cette hypothèse trouve sa justification dans les mesures des propriétés mécaniques faites sur des éprouvettes prélevées suivant diverses directions dans une tôle de fer-silicium à texture du type (110) [001]. La courbe de la figure 2 donne la variation de la limite élastique de cristaux en fonction de l'orientation d'après la relation (2), en supposant une scission critique égale à 16 kg/mm² (²); les points correspondent aux résultats expérimentaux obtenus avec la tôle. On peut noter une assez bonne concordance, sauf cependant pour la direction transversale; mais il faut remarquer que d'après les déterminations aux rayons X, celle-ci est, dans ce type de texture, moins bien définie que la direction longitudinale.

Il est donc possible d'établir une liaison simple entre la texture d'une tôle d'acier et la position des cornes formées à l'emboutissage par la simple considération de l'orientation des directions de glissement et de leur rotation au cours de la déformation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(¹) B. Jaoul et D. Gonzalez, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 16-38.

(²) La scission critique mesurée sur des monocristaux de diverses orientations, préparées à partir du même métal, est de l'ordre de 13 kg/mm².

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polyphosphates d'ammonium quaternaire par échange direct d'un sel de Kurroll. Solutions organiques obtenues.* Note (*) de M. **Roger Viovy**, transmise par M. Georges Champetier.

Les sels de Kurroll de potassium peuvent être transformés directement en sels d'ammonium quaternaires solubles dans des solvants organiques. Cette transformation ne semble pas dénaturer la chaîne.

Les études morphologiques portant sur les solutions aqueuses de polyphosphates sont souvent gênées par l'hydrolyse et l'effet de polyélectrolyte. Nous avons essayé de préparer des solutions organiques en partant de sels de Kurroll de potassium. On sait que ces sels, insolubles dans l'eau peuvent être solubilisés par échange d'ions.

R. K. Iler [1] a montré que les sels d'ammonium quaternaires de ces polyphosphates peuvent être solubles dans divers solvants organiques. Pour préparer ces produits, insolubles dans l'eau, Iler les précipite en ajoutant à des solutions de polyphosphates de sodium obtenues à l'aide d'échangeurs d'ions, une solution d'ammonium quaternaire. Il est à craindre cependant qu'une partie du polyphosphate reste en solution et soit ainsi plus ou moins hydrolysée.

Nous avons essayé de préparer les sels d'ammonium quaternaire directement à partir du sel de Kurroll, en utilisant ses propriétés bien connues d'échangeur d'ions.

Principe de la méthode. — Nous mettons en suspension dans une solution aqueuse assez concentrée d'un sel d'ammonium quaternaire (généralement un bromure ou un chlorure), un échantillon de sel de Kurroll finement broyé. Il se produit alors un gonflement du polymère qui traduit l'échange du potassium par l'ammonium quaternaire. Le potassium passe alors dans la solution. Le polymère ainsi obtenu est soluble dans certains solvants organiques et insoluble dans l'eau.

L'échange n'étant jamais total il est indispensable de connaître la proportion de potassium échangée, son remplacement par un cation plus lourd pouvant modifier de façon considérable la masse moléculaire d'une chaîne de longueur donnée.

Caractères de l'échange. — Dès la mise en contact avec l'ammonium quaternaire, le polymère gonfle et devient translucide. Pour obtenir un bon échange, il faut que le polymère soit finement pulvérisé. On a pu vérifier qu'au bout de 24 h l'échange est terminé. La quantité de potassium restant sur le polymère dépend peu de la concentration en ammonium quaternaire, mais dépend beaucoup de sa nature.

Le polymère obtenu est toujours assez mou et translucide. Dans certains cas il est très collant.

Exemple de préparation. — On ajoute à une solution aqueuse à 10 % de bromure d'hexadécyltriméthylammonium Eastmann Kodak contenant 30,09 g de bromure (masse moléculaire : 364) 7,68 g de sel de Kurroll ($6{,}50.10^{-2}$ moles). L'ensemble est agité 24 h. Le polymère est alors filtré et lavé, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de traces d'ammonium ou de potassium (contrôle au tétraphényl borure de sodium). Les eaux de lavage sont rassemblées et évaporées à sec. Le résidu contient le sel d'ammonium quaternaire n'ayant pas réagi et le bromure de potassium résultant de l'échange. On obtient ainsi 14,21 g de résidu. Le sel d'ammonium quaternaire étant soluble dans le butanol, alors que le bromure de potassium est insoluble, on peut dissoudre le premier et connaître ainsi la masse de bromure de potassium échangé. Celle-ci est égale à 5,60 g.

Le polymère séché est ensuite hydrolysé et décomposé par l'acide nitrique fumant. On peut alors doser par photométrie à 650 mμ la quantité de phosphore présente dans la solution résultant de l'hydrolyse, et par photométrie de flamme la quantité de potassium existant dans la même solution (ce qui permet déjà de contrôler le taux d'échange obtenu à partir de la quantité de bromure de potassium).

On obtient les résultats suivants :

nombre de moles de sel de Kurroll : $6{,}50.10^{-2}$ moles;

nombre de moles de KBr récupéré par séchage : $4{,}70.10^{-2}$ moles;

nombre de moles de K récupéré dans le polymère (photométrie de flamme) : $1{,}68.10^{-2}$ moles;

% de potassium restant : 26 %;

masse moléculaire moyenne du monomère : $118 \times 0{,}26 + 363 \times 0{,}74 = 300$;

masse théorique de polymère : $6{,}50 \times 300 \times 10^{-2} = 19{,}5$ g;

masse récupérée après séchage : 19,63 g;

nombre de moles de phosphore récupéré (mesuré par photométrie à 650 mμ) : $6{,}36.10^{-2}$ moles.

On voit d'après le tableau précédent que les diverses mesures concordent bien puisqu'on retrouve $6{,}36.10^{-2}$ moles de phosphore et $6{,}38.10^{-2}$ moles de potassium (4,70 dans le bromure de potassium et 1,68 dans le polymère) sur les $6{,}50.10^{-2}$ moles de phosphore de départ. La masse du polymère récupéré correspond bien à la masse théorique obtenue en multipliant la masse moyenne du monomère (300) par le nombre de moles de phosphore de départ. Ceci montre la validité du calcul de la masse moléculaire moyenne du monomère à partir du bromure de potassium récupéré dans la solution après échange. Il faut remarquer que le taux d'échange peut varier suivant les préparations même si on fait cet échange dans les mêmes conditions. Un des principaux facteurs influençant cet échange est certainement la finesse des grains du sel de Kurroll de départ.

Nous avons ainsi préparé des :

polyphosphates de lauryldiméthylbenzylammonium solubles dans le tétrahydrofuranne et le benzène;

polyphosphates de lauryltriméthylammonium : solubles dans le butanol;

polyphosphates de cétyltriméthylammonium : solubles dans le butanol;

polyphosphates de cétyldiméthylbenzylammonium solubles dans le butanol, le tétrahydrofuranne et le benzène.

Structure de la chaîne après solubilisation. — Bues et Gehrke [2] ont montré que les spectres infrarouges des sels de Kurroll de potassium présentent des bandes dédoublées correspondant à un élément de symétrie contenant deux tétraèdres PO_4 alors que les sels de sodium présentent des bandes simples, l'élément de symétrie n'ayant qu'un seul tétraèdre PO_4. Après précipitation de leurs solutions les sels d'ammonium quaternaire préparés plus haut, donnent le même spectre infrarouge que le sel de Kurroll de départ indiquant qu'il n'y a pas de dénaturation de la chaîne.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 1083.

(2) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291.

(*École Normale Supérieure de Saint-Cloud, avenue du Palais, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)

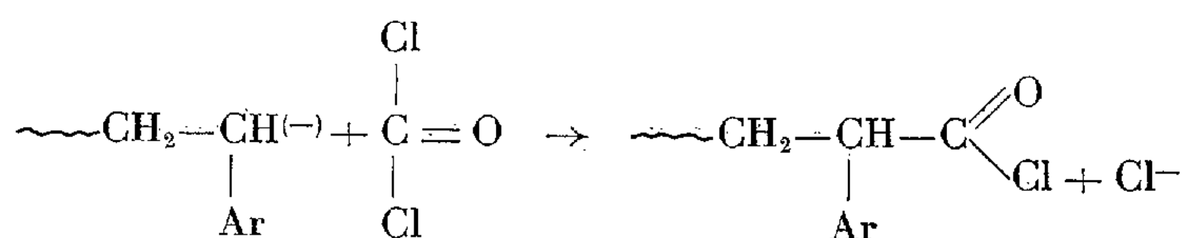
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Condensation et polycondensation de quelques polyhalogénures d'acides sur des polymères ω-dicarbanioniques.* Note (*) de MM. **Gilles Finaz** et **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction des extrémités carbanioniques des polymères « vivants » sur le phosgène peut conduire, selon les proportions de polymère et de réactif utilisées, soit à des polymères-ω-chlorures d'acide, soit à une polycondensation secondaire.

La polymérisation anionique en phase homogène du styrolène permet d'obtenir, dans les conditions décrites par Szwarc ([1]) des polymères ω-dicarbanioniques. Ces polymères « vivants » sont formés d'une chaîne hydrocarbonée inerte et d'extrémités carbanioniques très réactives, mais stables en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) et en atmosphère inerte.

En effectuant la désactivation des extrémités carbanioniques par des composés électrophiles convenablement choisis, il est possible de préparer des polymères portant en bout de chaîne diverses fonctions organiques ([2]). Dans le présent travail nous décrirons les réactions de désactivation de polystyrènes « vivants » par le phosgène, le chlorure de thionyle et le tribromure de phosphore. Ces réactions peuvent conduire, soit à la formation de polymères ω-chlorures d'acide, soit à une polycondensation entraînant une augmentation substantielle de la masse moléculaire.

1. *Préparation de polymères ω-chlorures d'acide.* — Nous avions déjà signalé ([2]) que les chlorures d'acide et les esters peuvent réagir sur les carbanions terminaux des polymères vivants. En opérant avec un excès de phosgène on peut s'attendre à observer la réaction



Le polymère que nous avons utilisé ici est le dérivé disodique du « tétramère » de l'α-méthylstyrène ([3]), en solution dans le THF. L'opération consiste à faire couler la solution de « tétramère » dans une solution à 20 % de phosgène dans le toluène. Un excès de 500 % de phosgène par rapport aux quantités stœchiométriques a été utilisé pour éviter que le chlorure d'acide formé ne réagisse sur une nouvelle extrémité carbanionique. Les solvants et l'excès de phosgène sont éliminés par distillation sous vide. Le polymère séché a été étudié par spectrographie infrarouge et la présence de fonctions chlorure d'acide a été mise en évidence.

Une bande d'absorption intense à 731 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration valentielle carbone-chlore; cette bande disparaît après hydrolyse de la fonction chlorure d'acide.

On observe en outre deux bandes d'absorption caractéristiques : l'une à 1 785 cm^{-1} correspond à la vibration carbonyle du groupe chlorure d'acide. Elle est nettement distincte de l'absorption à 1 828 cm^{-1} que présente le spectre du phosgène. Après hydrolyse, l'absorption à 1 785 cm^{-1} fait place à une bande d'absorption à 1 702 cm^{-1} du groupe carboxylique. L'autre bande d'absorption, à 1 690 cm^{-1}, est caractéristique de la fonction cétone. L'existence de cette bande montre que la réaction de couplage n'a pu être évitée entièrement.

Afin de déterminer le taux de la réaction secondaire de couplage par rapport à la réaction attendue, nous avons comparé les masses moléculaires d'un même polystyrène dont une partie avait été désactivée par le phosgène et une autre par le méthanol.

Les valeurs obtenues par diffusion de la lumière sont de 27 500 et 20 000 respectivement. Il résulte de ces nombres que 17 % des carbanions présents dans le milieu ont donné des réactions de couplage.

2. *Polycondensation de polymères ω-dicarbanioniques avec* $COCl_2$, $SOCl_2$ *et* PBr_3. — Nous nous sommes efforcés ici de tirer parti des réactions de couplage des polymères ω-dicarbanioniques par le phosgène (ou $SOCl_2$ ou PBr_3) dans le but de faire ressortir le caractère quasi quantitatif des réactions de désactivation des carbanions, et, d'autre part, pour introduire dans le squelette hydrocarboné d'une macromolécule des fonctions cétone (ou sulfoxide ou bromophosphine).

La méthode de préparation du polystyrène dicarbanionique est celle décrite par Szwarc. Nous avons ainsi préparé divers échantillons dont les masses moléculaires s'échelonnaient entre 5 000 et 40 000. Le « tétramère » a été utilisé comme initiateur de polymérisation, mais dans certains cas c'est cet oligomère lui-même que nous avons fait réagir sur les chlorures d'acide.

La polycondensation est effectuée à — 78°C après la fin de la polymérisation du styrolène, par addition lente d'une solution de l'halogénure d'acide dans un mélange de toluène et de THF, jusqu'à ce que la solution rouge des carbanions styryle se soit décolorée. Le polycondensat est précipité par le méthanol.

Les masses moléculaires moyennes en poids $\overline{M}_{w1}$ des polystyrènes « vivants » et $\overline{M}_{w2}$ des polycondensats ont été mesurées par diffusion de la lumière; nous en avons déduit la valeur moyenne pondérale du degré de polycondensation $\overline{P}_w = \overline{M}_{w2}/\overline{M}_{w1}$. On sait que la polydispersité des polymères obtenus par la méthode de Szwarc est faible ([4]) tandis que pour les polycondensats le rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ est de l'ordre de 2 ([5]). Nous admettrons donc que le degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{P}_n$ est égal à $1/2\ \overline{P}_w$.

Nous avons ainsi pu calculer la proportion numérale R_n (en %) d'extrémités carbanioniques ayant participé à la polycondensation soit : $\overline{R}_n = 100\,(\overline{P}_n - 1)/\overline{P}_n$.

Ces divers résultats ont été portés dans le tableau suivant :

N°	Polymère.	Réactif.	$\overline{M}_{n1}$.	$\overline{M}_{n2}$.	$\overline{P}_n$.	$\overline{R}_n$.
I	« Tétramère »	$COCl_2$	500	23 100	44,6	95,5 %
II	Polystyrolène	$COCl_2$	23 000	800 000	34,6	94
III	Polystyrolène	$COCl_2$	36 600	293 000	8	75
IV	Polystyrolène	$COCl_2$	9 600	110 000	11,5	84
V	« Tétramère »	$SOCl_2$	500	32 000	64	97
VI	« Tétramère »	PBr_3	500	11 000	22	91
VII	Polystyrolène	PBr_3	15 700	160 000	10,2	80,4

Ce tableau nous suggère les conclusions suivantes :

1° Les rendements calculés sont d'autant plus élevés que la concentration en carbanions est plus grande. Seules les impuretés inévitables dans le milieu réactionnel limitent les taux de polycondensation, et l'on peut considérer que les réactions des extrémités carbanioniques des polymères « vivants » sur les chlorures d'acide ont un caractère quantitatif.

2° Dans le cas de PBr_3 le réactif est trifonctionnel. Pourtant les polymères obtenus sont restés solubles à 100 %, ce qui implique que deux fonctions seulement étaient en mesure de réagir. Cela est dû à l'encombrement stérique des groupes benzyle fixés à l'atome de phosphore, ainsi que nous avons pu le vérifier sur des modèles moléculaires. Signalons que la précipitation du polymère dans le méthanol entraîne l'hydrolyse de la liaison phosphore-brome.

3° Cette méthode permet de préparer des chaînes macromoléculaires linéaires portant à intervalles plus ou moins réguliers des groupes intercalaires C = O, S = O, P — OH; la longueur moyenne des segments de chaîne séparant deux groupes résulte des seules conditions de préparation du polymère « vivant » initial.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

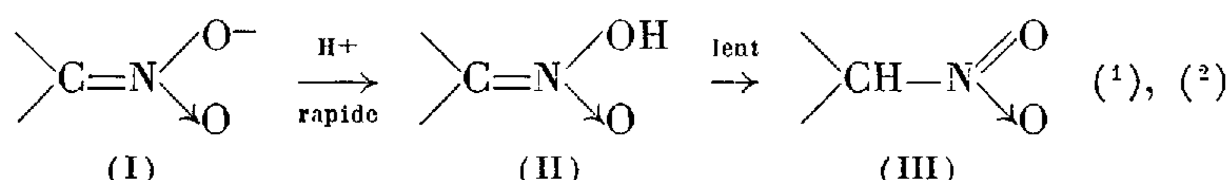
(1) M. SZWARC, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.
(2) P. REMPP et M. H. LOUCHEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.
(3) M. SZWARC, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132.
(4) *Voir*, par exemple, F. WENGER, *J. Ann. Chim. Soc.*, 82, 1960, p. 281;
(5) *Voir*, par exemple, P. J. FLORY, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 325.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GENÉRALE. — *Acidification du sel sodique du 2-nitropropane.* Note (*) de MM. **Pierre Soucнay** et **Joseph Armand**, transmise par M. Georges Champetier.

L'acidification des ions des nitroparaffines secondaires donne lieu, à côté de l'isomérisation en forme nitrée vraie, à une réaction d'oxydoréduction nettement prépondérante dans certaines conditions, et conduisant à la formation de cétone, cétoxime, NO_2H. Les réactions secondaires qui s'y rattachent permettent d'expliquer la formation des pseudonitrols et le mécanisme de la réaction de Nef.

Il est connu que l'acidification des sels de nitroparaffine donne naissance à la forme nitrée vraie :



Cependant, en milieu suffisamment acide, les réactions sont plus complexes puisqu'on peut aboutir au pseudonitrol $>C(NO)(NO_2)$ [3] et à la cétone (réaction de Nef).

Nous avons étudié en absence d'oxygène [4], à divers pH, température ordinaire, et concentration voisine de 0,005 M, le comportement de l'ion du 2-nitropropane, ce qui nécessitait une mise au point des techniques d'analyse. Les formes (I) et (II), non polarographiables, sont dosées par spectrophotométrie à 227 mμ. Le dosage simultané de la forme (III), nitrite, propylpseudonitrol (PPN) et acétone, par polarographie, est décrit par ailleurs [5], cette dernière se dosant bien en solution de semicarbazide.

Une complication apparaît ici parce que l'acétone est accompagnée d'acétoxime, qui se comporte de la même façon; le problème a été résolu en opérant comme d'ordinaire, dans la semicarbazide, ce qui donne la somme acétone + acétoxime; un deuxième dosage effectué après un barbotage préalable d'azote vers pH 6, qui élimine l'acétone, donne l'acétoxime seule.

Voici quelques bilans-types en pour-cent :

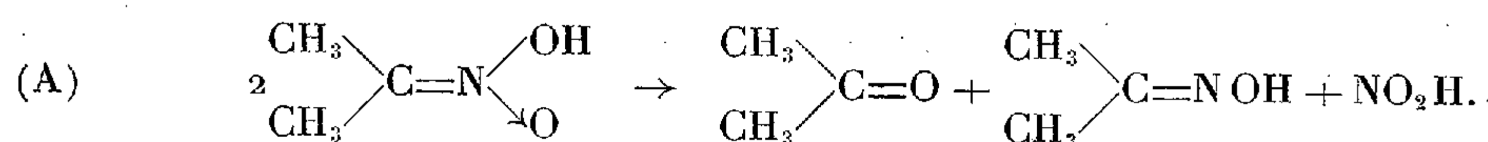
pH.	Nitropropane.	Acétone.	Acétoxime.	PPN.	Nitrite.
5...	85	7-8	7-8	0	7-8
4,25...	44	20	18	15	4
3...	6	31	30	31	1

On peut mettre en évidence deux réactions principales et trois secondaires.

Première réaction principale. — C'est la transformation bien connue en forme nitro : elle n'est pas du premier ordre comme dans le cas du nitroéthane, mais se révèle plus compliquée. De plus, sa vitesse en fonction du pH ne tend pas vers une limite lorsque le pH diminue, mais passe par un maximum vers pH 4,4. Il est vrai qu'alors que pour le nitroéthane l'iso-

mérisation est quantitative jusqu'à pH 4, il n'y a que 35% de nitropropane de régénéré à ce pH, et la réaction suivante interfère certainement.

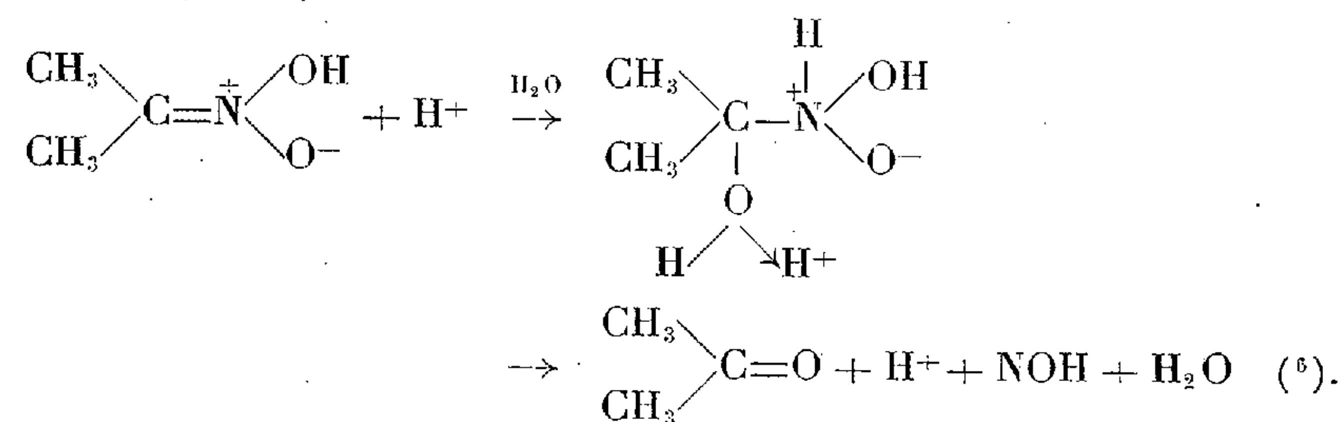
Deuxième réaction principale. — C'est une réaction de scission par oxydo-réduction :



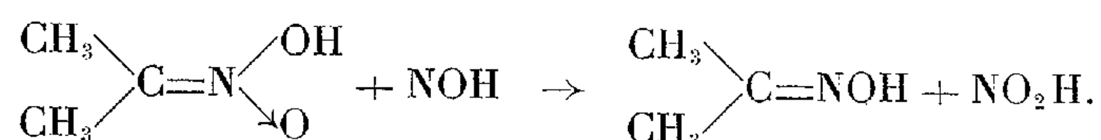
Au-dessous de pH 3,8, NO_2H réagit complètement avec (II) pour donner le PPN (première réaction secondaire). La meilleure preuve de la deuxième réaction principale (A) résulte dans le fait que, quelles que soient les circonstances, les pour-cent de (nitrite + pseudonitrol), acétone et acétoxime sont pratiquement égaux. Nous avons mesuré la vitesse de disparition de (II) entre pH 3,6 et 2,2 : elle est de la forme $k[H^+][(CH_3)_2C{=}NOOH]$ avec $k = 35{,}4\ mn^{-1}.mole^{-1}$.

On peut envisager le mécanisme suivant :

(B) Scission (lente) :



(C) Oxydoréduction (rapide) :



Première réaction secondaire. — NO_2H formé réagit sur (II) non transformé au temps t [par contre, il n'agit pas sur (III) comme nous l'avons vérifié]. A pH compris entre 1,8 et 3,8 cette réaction est rapide par rapport aux autres, de sorte que NO_2H se retrouve entièrement sous forme de PPN (tableau); au-dessus de 3,8 elle devient de moins en moins rapide et finit par devenir lente par rapport aux autres vers pH 5.

Deuxième réaction secondaire. — Décomposition du PPN : elle est lente par rapport aux précédentes entre pH 0 et 5,5; nous l'étudions actuellement.

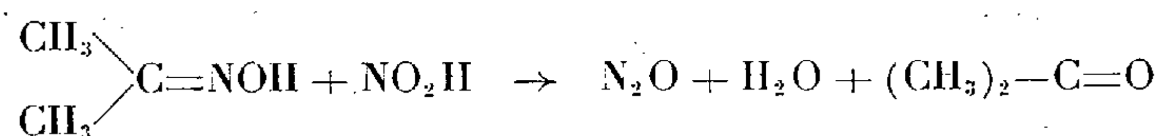
Remarquer qu'en vertu des coefficients de réaction le rendement en PPN ne peut dépasser 33 %, ce qui est atteint entre pH 3 et 1,8. Au-dessous de 1,8, cette proportion diminue avec le pH (22 % à pH 1,5), ce qui n'est pas dû à une décomposition du PPN mais au fait que sa formation est contrariée, probablement par destruction du radical NOH :



réaction concurrente de C, si bien que NOH forme de moins en moins de NO_2H.

En milieu fortement acide le PPN ne se forme pratiquement pas, les réactions (B) et (D) interviennent presque exclusivement.

Troisième réaction secondaire. — Il convenait de vérifier si NO_2H réagissait sur l'acétoxime, ce qui compliquerait l'interprétation cherchée. Nous avons constaté que cette réaction donne quantitativement l'acétone selon



du moins lorsque l'acétoxime est en excès. La vitesse est de la forme $k[NOOH][(CH_3)_2 : C{=}NOH]$ avec $k = 8{,}3\ mn^{-1}.mole^{-1}$.

Elle est heureusement suffisamment lente pour ne pas perturber les autres réactions, car la proportion de NO_2H réagissant suivant ce processus, dans le cas présent est négligeable.

Remarque. — Notre étude permet d'expliquer pourquoi de nombreux auteurs utilisant la réaction de Nef avec des nitroparaffines secondaires trouvent comme sous-produits des pseudonitrols et des cétoximes (7).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Junell, *Svensk Kem Tid*, 46, 1934, p. 125-136.
(2) S. H. Maron et V. K. La Mer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 692-696.
(3) U. S. Patents nos 2.370.185 (1945); 2.401.267 (1946); 2.401.269 (1946).
(4) G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1595.
(5) J. Armand et P. Souchay (sous presse).
(6) E. Van Tamelen et R. J. Thiede, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2615.
(7) W. E. Noland, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 137-155.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B., IV,
Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage rapide et continu d'oxygène gazeux dans un gaz non combustible* (10^{-7} atm $< P_{O_2} <$ 0,4 atm). Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le dosage continu de l'oxygène gazeux dans un gaz non combustible est effectué par mesure de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cuivreux porté à 1050°C. A cette température la résistance de l'oxyde cuivreux, stable entre les pressions d'oxygène de 0,35 et $5,1.10^{-6}$ atm varie suivant la loi $R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,16}$. La constante R_0 est déterminée à partir d'une mesure faite dans l'air.

Nous avons montré dans une précédente publication [1] que la loi de variation de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0 P_{O_2}^n$ était vérifiée entre 900 et 1 100°C dans tout le domaine de stabilité de l'oxyde (σ_0 et n fonctions de la température) avec $n_{900°C} = 0,15$ et $n_{1000°C} = n_{1050°C} = n_{1100°C} = 0,16$.

A 1 050°C, l'oxyde cuivreux, stable entre les deux pressions d'oxygène limites : $P_{O_2} = 0,35$ atm (côté $CuO_{liquide}$) et $P_{O_2} = 5,1.10^{-6}$ atm (côté Cu), possède une résistance électrique qui varie suivant la loi

(1) $$R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,16} \quad (\textit{fig. } 1).$$

La mesure de la résistance R_{Cu_2O} d'un fil de Cu_2O permet de connaître la pression partielle de l'oxygène gazeux contenu dans un gaz non combustible en équilibre avec l'oxyde par application de la relation (1), une fois la constante R_0 déterminée par mesure dans l'air. La mise en équilibre du fil d'oxyde cuivreux avec l'atmosphère gazeuse s'effectue à 1 050°C en un temps assez court (1 à 5 mn suivant la section du fil) et les variations de résistance électrique suivent très fidèlement les variations des pressions d'oxygène. Les résultats de ce dosage d'oxygène gazeux, peuvent être facilement enregistrés en fonction du temps.

Pratique du dosage ($5,1.10^{-6}$ atm $< P_{O_2} <$ 0,35 atm). — Placer dans un four à régulation porté à 1050°C un fil de cuivre pur (Φ de 0,2 à 0,4 mm) de 20 à 40 mm de longueur attaché à ses deux extrémités par des fils de platine isolés dans des gaines de silice. Les contacts Pt-Cu sont réalisés par simple torsion des fils.

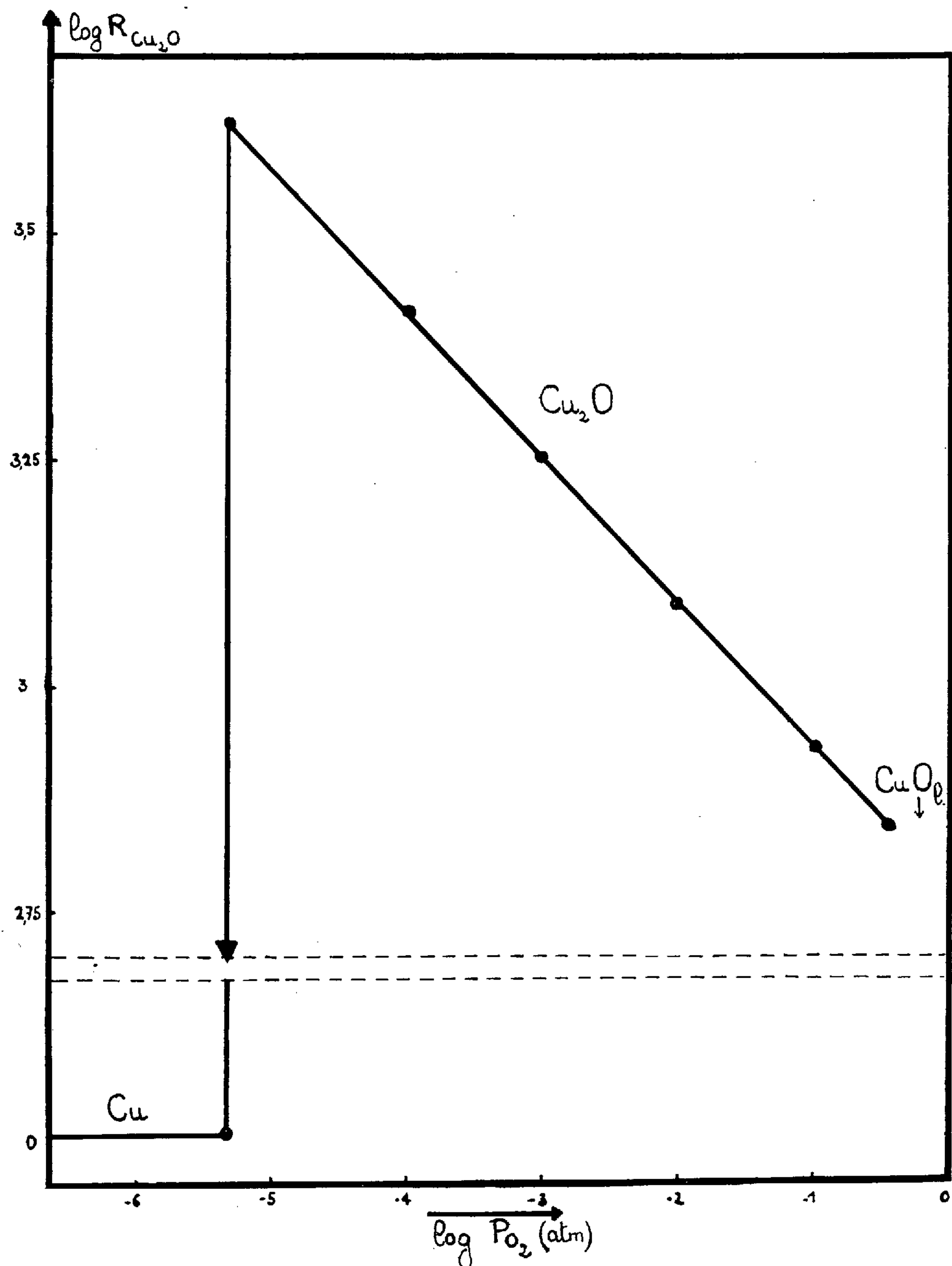
Oxyder le fil de cuivre en fil de Cu_2O par passage lent et régulier d'air atmosphérique. Noter la résistance du fil de Cu_2O dans l'air (P_{O_2} = 0,21 atm) et en déduire la valeur de la résistance R_0 par application de la relation

$$\log R_{Cu_2O} = \log R_0 - 0,16 \log P_{O_2}.$$

Faire passer ensuite dans le four laboratoire le gaz non combustible contenant l'oxygène à doser. Mesurer la résistance R_{Cu_2O} d'équilibre et en déduire la pression d'oxygène correspondante.

La limite du dosage vers les faibles pressions d'oxygène peut s'abaisser jusqu'à 10^{-7} atm en opérant à 900°C. A cette température la loi de variation de la résistance devient $R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,15}$ et les limites du domaine de Cu_2O sont : $P_{O_2} = 2.10^{-2}$ atm (côté CuO) et $P_{O_2} = 10^{-7}$ atm (côté Cu).

La constante R_0 est déterminée par mesure dans une atmosphère ayant une pression d'oxygène partielle connue, comprise entre ces deux limites.



Variations de la résistance électrique d'un fil de Cu_2O dans son domaine de stabilité à 1050°C (droite isotherme $\log R_{Cu_2O} = \log R_0 - 0{,}16 \log P_{O_2}$). Dimensions du fil de cuivre de départ : $\Phi = 0{,}2$ mm; $L = 40$ mm.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(¹) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3591.

(Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences, Lille.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés du système zirconium-oxygène-potassium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Au-delà de 950°C, le nitrite de potassium en excès réagit avec la zircone pour former le métazirconate K_2ZrO_3. Par action d'un courant d'anhydride carbonique, celui-ci se décompose en donnant une phase $K_2Zr_8O_{17}$, stable entre 300 et 430°C.

En 1896, Venable et Clarke [1] signalaient la formation de composés $K_2Zr_3O_7$, $K_2Zr_4O_9$ et $K_2Zr_5O_{11}$ par action de la potasse sur la zircone. Plus récemment, en 1959, Lehmann et Erzberger [2], en faisant réagir sur la zircone soit le carbonate de potassium à 1100°C, soit la potasse à une température non précisée, ont obtenu un dizirconate $K_2Zr_2O_5$ qu'ils considèrent comme le composé le plus riche en K_2O susceptible de se former. Ces auteurs affirment avoir préparé en outre deux variétés allotropiques de celui-ci, l'une par voie sèche par action de KOH en excès sur ZrO_2, l'autre par hydrolyse partielle de cette dernière et pyrolyse à 650°C.

Les méthodes précédentes ne permettaient pas d'obtenir de phase plus riche en K_2O en raison de la volatilité de cet oxyde à haute température et de sa forte tendance à se combiner à CO_2 ou à la vapeur d'eau. Nous avons eu recours à l'action du nitrite de potassium sur la zircone. Le nitrite se décompose en effet à température beaucoup plus basse que le carbonate ou l'hydroxyde; il donne naissance d'autre part à des vapeurs nitreuses qui ne sont pas susceptibles, comme CO_2 ou H_2O, de se substituer à la zircone dans un composé fortement basique. On peut également utiliser au départ le nitrate qui se transforme en nitrite vers 650°C.

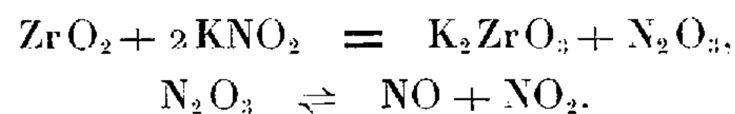
Nous effectuons la réaction au-delà de 950°C en nacelle d'alumine, sous courant d'azote sec soigneusement décarbonaté. Le mélange initial comporte un excès de nitrite d'au moins 50 % par rapport aux quantités stœchiométriques.

Au moment où la totalité du nitrite présent a disparu, soit par action sur la zircone, soit par volatilisation, le rapport moléculaire K_2O/ZrO_2, déterminé analytiquement, est égal à 1 pour un ensemble d'expériences effectuées entre 950 et 1100°C. Les spectres Debye-Scherrer obtenus à l'aide du rayonnement K_α du cuivre mettent en évidence une phase unique de composition K_2ZrO_3 inédite :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,58	tf	2,24	f	1,68	tf	1,30	m
5,92	f	2,18	tf	1,65	m	1,28	tf
5,72	F	2,13	TF	1,64	f	1,27	f
5,27	tf	2,08	tf	1,59	m	1,25	f
5,14	m	2,07	f	1,50	TF	1,23	m

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
4,09........	f	2,02........	f	1,48........	f	1,22.... .	m
3,47........	f	1,97........	tf	1,46........	f		
3,08........	m	1,93........	m	1,45........	f		
2,99........	F	1,88........	tf	1,44........	f		
2,91........	m	1,83........	F	1,42........	f		
2,74........	TF	1,79........	tf	1,41........	m		
2,59........	f	1,77........	tf	1,40........	tf		
2,55........	f	1,74........	f	1,37........	m		
2,48........	tf	1,73........	m	1,35........	f		
2,27.... ...	f	1,70........	m	1,33........	f		

Le processus réactionnel est le suivant :

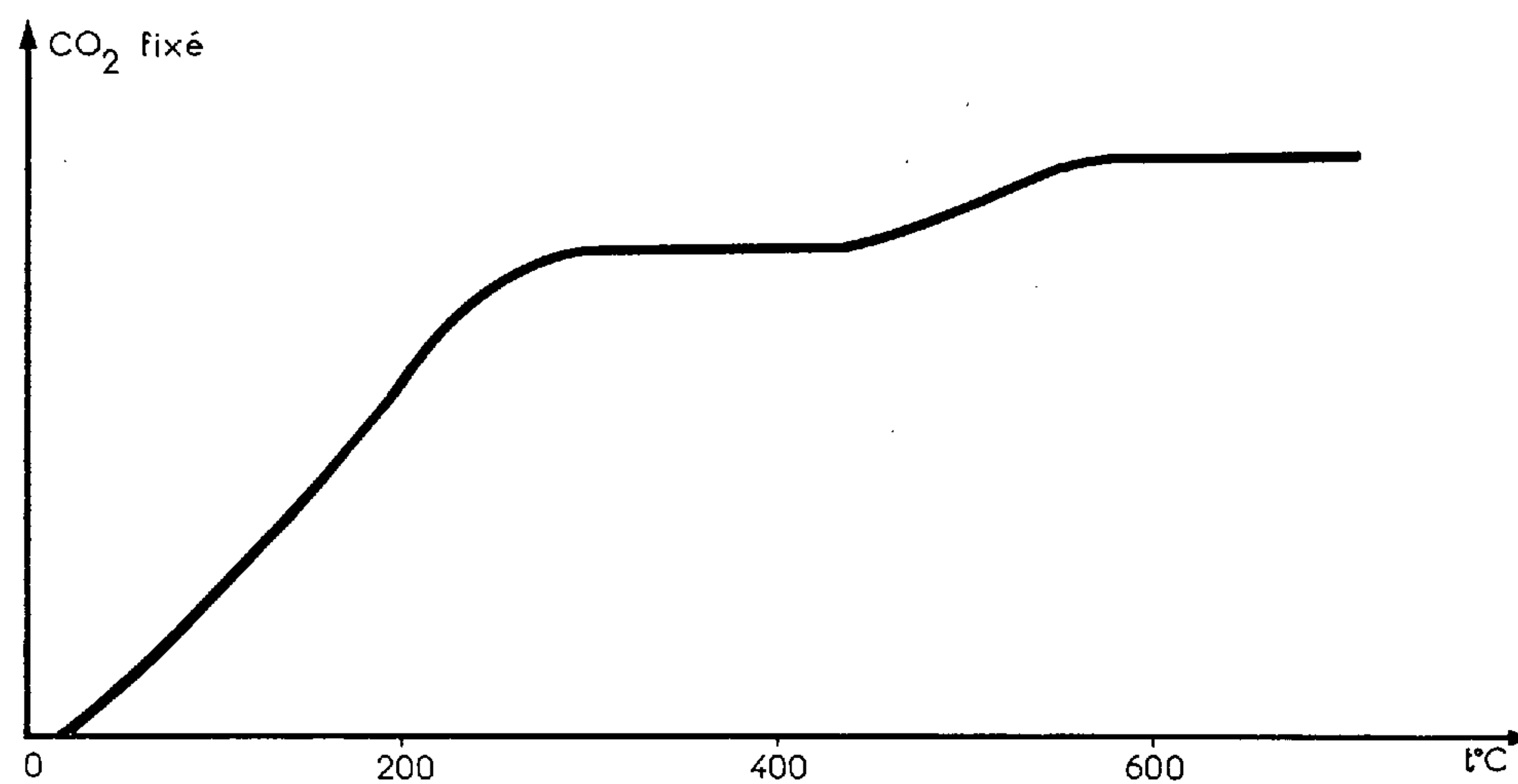


$$ZrO_2 + 2KNO_2 = K_2ZrO_3 + N_2O_3,$$
$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2.$$

Le temps de réaction croît sensiblement avec les quantités de produit mises en œuvre. Pour 5 g de zircone, avec un excès de nitrite de 50 %, il est de 2 h à 950°C et de 30 mn environ à 1000°C.

Le métazirconate est une poudre blanche très hygroscopique, à l'hydrolyse rapide et totale. Il semble appartenir à un système cristallin à trois paramètres. Peu stable à la chaleur, il perd K_2O dès 600°C en donnant un zirconate moins riche en K_2O, dont l'étude est en cours. Cette instabilité thermique, notable aux températures de préparation, nous obligeait, pour l'obtenir pur, à lui faire subir une trempe sitôt disparues les dernières traces de nitrite.

Nous avons étudié l'action de l'anhydride carbonique sur K_2ZrO_3 par une méthode thermogravimétrique. Nous avons opéré avec un faible débit gazeux à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 50°/h (*fig.*).



Un palier apparaît sur la courbe masse-température entre 300 et 430°C; compte tenu des différentes corrections, il correspond à la formation d'une

phase de formule K_2O, $8ZrO_2$ ou $K_2Zr_8O_{17}$:



$$8K_2ZrO_3 + 7CO_2 = K_2Zr_8O_{17} + 7K_2CO_3.$$

Le composé $K_2Zr_8O_{17}$ est caractérisé par un spectre de diffraction X original; à notre connaissance, aucun oxyde double de ce type n'a été signalé jusqu'ici :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,90........	f	3,18........	f	2,25........	m	1,71........	tf
6,40........	F	3,00........	F	2,18........	f	1,68........	f
5,28........	F	2,87........	F	2,00........	f	1,66........	tf
4,81........	tf	2,77........	F	1,94........	tf	1,62........	tf
4,40........	m	2,72........	F	1,90........	tf	1,60........	f
4,14........	m	2,65........	tf	1,86........	m		
3,99........	tf	2,59........	f	1,82........	tf		
3,74........	m	2,46........	tf	1,80........	tf		
3,44........	f	2,35........	f	1,76........	f		
3,24........	f	2,32........	f	1,72........	tf		

Chauffé au-delà de 430°C sous courant de CO_2, $K_2Zr_8O_{17}$ se transforme en ZrO_2 quadratique. Ce n'est qu'au-delà de 700°C qu'apparaît la variété monoclinique qui est pourtant la phase stable dans tout le domaine de température inférieur à 1100°C environ. Ce mode de décomposition se retrouve d'ailleurs pour d'autres composés tels que le nitrate, l'oxalate ou l'oxychlorure [3], [4].

Cette étude nous a permis de mettre en évidence deux composés oxygénés du zirconium : K_2ZrO_3 et $K_2Zr_8O_{17}$ et de les caractériser. Elle constitue le point de départ d'un travail d'ensemble sur le système Zr-O-K.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

[1] F. P. VENABLE et T. H. CLARKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 1896, p. 434.

[2] H. A. LEHMANN et P. ERZBERGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 233-245.

[3] O. RUFF et F. EBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 180, 1929, p. 19-41, 28 et 40.

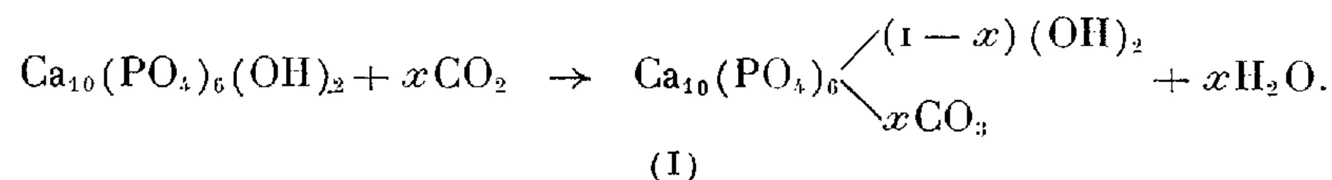
[4] W. G. BURGERS, A. CLAASSEN et J. ZERNIKE, *Z. Phys.*, 74, 1932, p. 593-603 et 839.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la nature du cation sur certaines propriétés des apatites alcalino-terreuses.* Note (*) de M. **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les ions volumineux ($CO_3^=$, Cl^-) sont plus aisément fixés par les apatites barytiques que par les apatites strontiques ou calciques. Au contraire, seuls les phosphates tricalcique et tristrontique donnent des hydrates. On observe une analogie entre ces propriétés et celles des composés d'insertion.

On sait, depuis les travaux de Wallaeys ([1]), que l'hydroxyapatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, fixe le gaz carbonique sec, à 900°, sous la pression atmosphérique : on peut ainsi substituer au maximum 60 % des ions OH^- par des ions $CO_3^=$ suivant l'équation (I) :

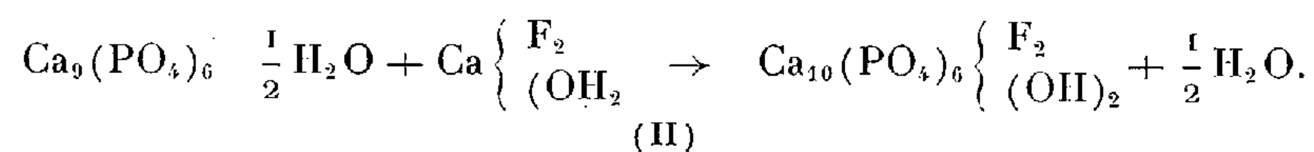


$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + xCO_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6 \begin{cases} (1-x)(OH)_2 \\ xCO_3 \end{cases} + xH_2O. \qquad \text{(I)}$$

Mais nous avons montré, avec Akhavan Niaki ([2]) puis avec Mohseni-Koutchesfehani ([3]), que l'hydroxyapatite strontique donne lieu, dans les mêmes conditions, à une réaction plus complète ($x = 0{,}9$), et que l'hydroxyapatite barytique permet une substitution totale des ions OH^-.

L'étude cristallographique montre, d'autre part, que la substitution des ions Sr^{++} ou Ba^{++} aux ions Ca^{++} provoque une augmentation du volume de la maille des apatites ([4]). Nous avons pensé qu'il doit exister une relation entre ce volume et l'aptitude de l'apatite à fixer des ions volumineux, comme les ions $CO_3^=$.

Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée par une étude de la fixation des ions Cl^- par les phosphates de structure apatitique; on sait, en effet, que le phosphate tricalcique hydraté $Ca_9(PO_4)_6$, $1/2\, H_2O$ est une apatite lacunaire, capable de fixer, à la température ordinaire, soit la chaux ([5]), soit le fluorure de calcium en suspension dans l'eau ([6]). Il se forme de l'hydroxyapatite ou de la fluorapatite précipitée, suivant l'équation (II) :



$$Ca_9(PO_4)_6 \ \frac{1}{2}H_2O + Ca \begin{cases} F_2 \\ (OH_2 \end{cases} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6 \begin{cases} F_2 \\ (OH)_2 \end{cases} + \frac{1}{2}H_2O. \qquad \text{(II)}$$

Mais le phosphate tricalcique hydraté ne fixe pas le chlorure de calcium dans ces conditions. Le phosphate tristrontique hydraté possède d'ailleurs les mêmes propriétés.

Au contraire, si l'on cherche à préparer le phosphate tribarytique hydraté par double décomposition en présence d'ions Cl^-, on obtient généralement la chlorapatite barytique $Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ([7]).

D'autre part, en l'absence d'ions Cl^-, nous n'avons pas obtenu le phosphate tribarytique hydraté : il se forme en effet du phosphate tribarytique

anhydre, rhomboédrique [7]. Il semble donc bien que le phosphate de baryum ne précipite sous forme d'apatite que si cette structure est stabilisée, par la fixation du chlorure de baryum par exemple.

Nous avons vérifié cette remarque en étudiant la synthèse de l'hydroxyapatite barytique $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Les hydroxyapatites calcique et strontique se préparent en effet par neutralisation de l'acide orthophosphorique par la chaux ou la strontiane, suivant la méthode de Wallaeys [5]; il se forme, de façon transitoire, du phosphate tricalcique ou tristrontique

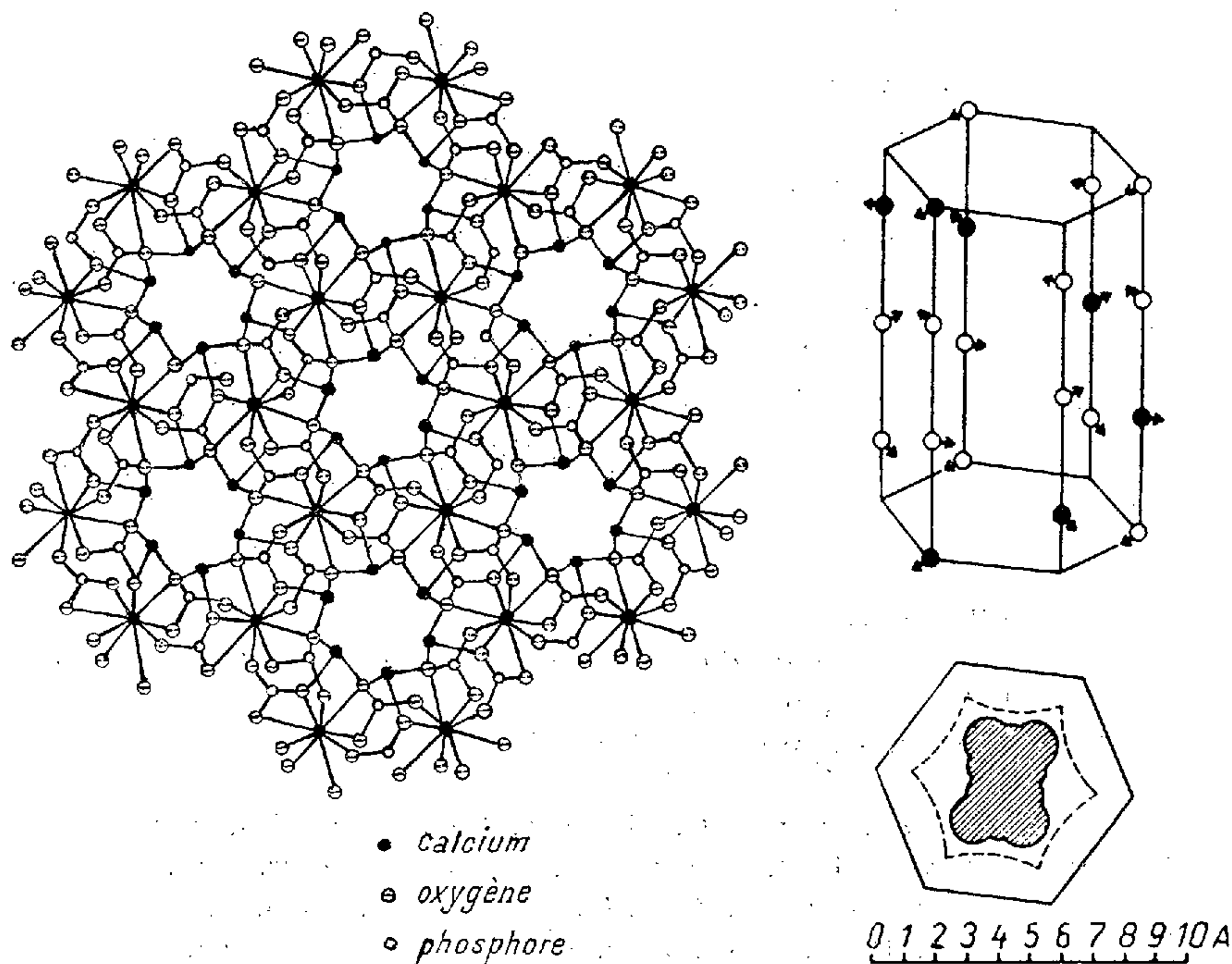


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Projection sur le plan de base 00.1 de la structure de la fluorapatite après élimination des ions F^- [d'après Beevers et Mac Intyre [11]].

Fig. 2. — Représentation schématique de la structure de l'urée et projection suivant son plan de base [13], [14].

hydraté, qui fixe ensuite un excès de base suivant l'équation (II). Akhavan-Niaki [8], Plumier [9], Mohseni-Koutchesfehani [7] ont constaté que l'hydroxyapatite barytique ne se forme pas dans ces conditions. On obtient du phosphate tribarytique *anhydre*, qui ne présente pas la propriété de fixer un excès de baryte. Mais Mohseni-Koutchesfehani a obtenu l'hydroxyapatite barytique en neutralisant partiellement la baryte par l'acide orthophosphorique [7], [10] : dans ce cas, la structure d'apatite est stabilisée par fixation de la baryte, toujours en excès.

Ces observations peuvent être interprétées si l'on se réfère à la structure des apatites : on sait, en effet, que leur réseau hexagonal est traversé par un canal parallèle à l'axe sénaire hélicoïdal, où se trouvent placés les

ions F^-, Cl^-, OH^-, $CO_3^=$ (*fig.* 1). La largeur de ce canal augmente avec le volume de la maille de l'apatite : nous avons en effet constaté, avec Akhavan-Niaki, que le paramètre a des apatites barytiques est moins sensible au diamètre des ions halogène que celui des apatites calciques ou strontiques [12].

Ces canaux permettent la pénétration et la fixation, en présence d'eau, de la chaux ou des halogénures alcalino-terreux. Ils favorisent en outre les réactions dans l'état solide, telles que la fixation du gaz carbonique par l'hydroxyapatite. Il semble donc bien que les ions les plus volumineux ne se fixent facilement que dans les canaux suffisamment larges. D'autre part, les molécules d'eau, de faibles dimensions, ne se fixent que dans les canaux suffisamment étroits des phosphates de calcium et de strontium : cette fixation permet de stabiliser leur structure d'apatite. Au contraire, le phosphate tribarytique ne semble pas retenir l'eau; il ne précipite donc pas sous forme d'apatite.

Cette interprétation est analogue à celle qui permet de rendre compte de la formation des composés d'insertion de l'urée et de la thiourée [13] : la structure de ces composés est d'ailleurs comparable à celle des apatites (*fig.* 2).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. WALLAEYS, *Comptes rendus du Colloque International de Chimie pure et appliquée*, Munster, Westphalie, 1954, p. 183.
(2) A. N. AKHAVAN-NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.
(3) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1161.
(4) A. N. AKHAVAN-NIAKI et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1556; A. N. AKHAVAN-NIAKI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2486.
(5) R. WALLAEYS, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
(6) G. MONTEL et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 839; G. MONTEL, *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.
(7) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI, *Thèse*, Paris, 1961; *Ann. Chim.* (sous presse).
(8) A. N. AKHAVAN-NIAKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 705.
(9) R. PLUMIER, *Bull. Class. Sc. Acad. Roy. Belg.*, 43, 1957, p. 340.
(10) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1026.
(11) C. A. BEEVERS et D. B. MAC INTYRE, *Minér. Mag.*, 27, 1944-1946, p. 254.
(12) A. N. AKHAVAN-NIAKI, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.
(13) G. MONTEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1013.
(14) W. SCHLENK Jr., *Lieb. Ann.*, 573, 1951, p. 142.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la transformation ordre-désordre dans* In_2S_3. Note (*) de M. **Michel Huber**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les premiers essais d'interprétation des spectres de rayons X de $In_2S_3\beta$ [1] conduisaient à considérer ce composé comme ayant une structure spinelle lacunaire, rappelant celle de $Fe_2O_3\gamma$. Mais les spectres comportent des raies supplémentaires qui indiquent que les lacunes sont ordonnées. L'indexation de ces raies, comme pour $Fe_2O_3\gamma$, conduit à préciser la nature tétraédrique ou octaédrique des sites lacunaires. Le raisonnement employé repose sur l'existence d'une maille de surstructure dont le groupe spatial est un sous-groupe de $Fd3m$, groupe spatial des composés spinelles, et dans laquelle les lacunes se répartissent sur les sites correspondant à leur multiplicité. Cette maille est tétragonale avec $c/a = 3$ et résulte de l'empilement de trois mailles spinelles : elle contient $3 \times (2 + 2/3)$ lacunes.

L'incidence de l'ordonnancement des lacunes sur les intensités des raies de diffraction est complexe. La mesure précise des intensités au compteur Geiger-Müller du système $In_2S_{3,x}MgS(x \leq 1)$ [2] système monophasé dans toute l'étendue de composition et possédant une structure spinelle jusqu'à des concentrations très faibles en magnésium, confirme sans ambiguïté la position tétraédrique des lacunes lorsqu'on s'approche de la frontière In_2S_3. In_2S_3, lui-même peut être obtenu désordonné et les mesures d'intensités confirment l'extrapolation précédente. Par contre, les intensités des raies spinelles du produit ordonné sont incompatibles avec les deux hypothèses de position pour les lacunes. De plus, la comparaison des spectres des deux produits ordonné et désordonné indique une proportion très importante d'ordre à grande distance dans le produit désordonné.

Il ressort de cette étude que l'interprétation des intensités ne peut se faire en partant de l'hypothèse suggérée par Rooymans [3] et fondée sur la quasi-identité des positions atomiques dans $In_2S_3\beta$ et dans le spinelle idéal, ce qui du point de vue physique reviendrait à supposer que l'influence des lacunes sur les positions atomiques est négligeable en première approximation.

Du point de vue cristallographique le passage de la structure spinelle (comportant un seul paramètre de position pour le soufre) à la surstructure fait apparaître un nombre important de paramètres de position. Dans l'hypothèse du groupe d'espace $I4_122$ proposé par Rooymans, la maille simple contient 16 In_2S_3 et 4 lacunes se répartissant de la façon suivante :

4 lacunes en position particulières $4a$;

8 indium en position tétraédrique $8c$ définie par sa cote z;

16 indium en position octaédrique) position générale $16g$ définie par trois coordonnés x, y, z;

3×16 soufre en position générale 16 g introduisant 3×3 coordonnés et formant un réseau presque compact.

Le problème comporte au total 13 paramètres de position qui peuvent être notablement différents de ce qu'ils seraient dans le spinelle idéal. En ce qui concerne le soufre, ils le sont très probablement puisque dans la structure désordonnée, l'unique paramètre s'écarte déjà notablement de la valeur idéale (0,383 au lieu de 0,375) ([2]). La poursuite de la détermination de la structure relève donc des méthodes de cristal unique, autant en ce qui concerne le groupe d'espace qu'en ce qui touche aux positions atomiques.

Dans ce but, nous avons préparé divers échantillons de $In_2S_3\beta$ par synthèse à partir des éléments : les cristaux sélectionnés dans la masse fondue ou frittée (refroidie lentement ou trempée) de même que des whiskers qui apparaissent dans certaines conditions ont fourni des spectres de Weissenberg et de cristal oscillant tous identiques et correspondant à $In_2S_3\beta$. Le dépouillement de ces spectres obtenus avec la longueur d'onde CuK_α est difficile du fait de la grande longueur de l'axe $c \neq 30$ Å et des taches supplémentaires produites par les longueurs d'ondes CuK_β et WL_α présentes malgré les filtrations, en raison des très longs temps de pose exigés par la faiblesse d'un grand nombre de taches de surstructure. La moitié à peu près des taches de surstructure susceptibles d'apparaître dans le domaine $\theta < 45^o$ a été repérée et indexée. Les spectres d'axe [100] ([4]) sont ambigus et laissent place aux hypothèses d'un, deux ou trois axes de longueur $3\,a$ ou à un maclage. Par contre, les spectres d'axe [110] en couche 0, 1/3, 2/3, 1, 4/3, 5/3, 2 ne permettent qu'une interprétation : les cristaux sont maclés autour de l'axe [111] avec (110) pour plan de macle. De plus, le maclage se produit à une échelle microscopique ou submicroscopique étant donné l'identité des intensités des taches de grande multiplicité observables simultanément sur le même spectre.

Ce mâclage a été observé directement par microscopie récemment ([5]).

L'indexation est compatible sans restriction avec le groupe $I\,4_1 22$ et aucune tache supplémentaire n'a été observée. L'étude qualitative de quelques intensités de surstructure confirme l'influence des paramètres de position. La raie (8/3, 0, 0)K_α par exemple est du même ordre que (422)K_β; le rapport des Fo^2 est donc de l'ordre de 10. Si l'on ne tient pas compte des déplacements atomiques ce rapport devrait être de l'ordre de 4 (et même inférieur à 4 si l'on tient compte des angles θ respectifs). De plus, la forte intensité relative de certaines taches de surstructure à $\theta > 60^o$ ne peut s'interpréter que par des déplacements atomiques non négligeables.

Nous ne sommes pas parvenus à maintenir l'état désordonné de haute température pour les produits purs sauf lorsque la trempe est pratiquée sur des échantillons liquides. Nous n'avons donc pu mettre en évidence de températures de transition. Des recuits de très courte durée et à basse température (2 h à 250°) de ce produit désordonné conduisent à la surstructure. La transition observée à 420° par H. Hatwell et coll. ([3]) ne peut

donc être une température d'ordonnancement et doit, comme celle qui se produit à 740°, refléter un autre phénomène.

L'apparition de la surstructure à basse température exclut l'existence de $In_2S_3\alpha$, si ce n'est en l'état de phase métastable dans les préparations à basses températures.

On peut légitimement penser que l'établissement de l'ordre complet manifesté par l'apparition de la surstructure à 250° se produit sans diffusion. L'ordre s'établirait donc par mise en phase des atomes sur les positions de surstructure qui, dans le produit désordonné occupent statistiquement ces mêmes positions. Ce mécanisme ne nécessite aucune diffusion de la part du soufre ni de l'indium, à condition que les lacunes soient déjà dans les positions de surstructure ce qui correspond à l'existence pour ces dernières, d'un ordre à longue distance, que nos expériences ont révélé. Le reliquat de désordre pour les lacunes, se trouve résorbé au moins en grande partie par la formation des mâcles. Cet état multimaclé est probablement très stable, puisqu'il existe également pour les whiskers ; on aurait donc ici un exemple de domaines antiphasés comme le signalent H. Hatwell et coll. ([5]). Cet état multimaclé d'équilibre pourraît être évoqué pour justifier le rapport $c/a = 3{,}000^0$ que les données structurales semblent interdire.

En conclusion, nos études par diffraction sur cristal unique recoupent et confirment celles faites sur poudre par Rooymans ([3]) en ce qui concerne l'indexation, et montrent de plus que la structure de $In_2S_3\beta$ ne peut être considérée comme dérivant simplement de la structure spinelle. En ce qui concerne le maclage, elles confirment les études microscopiques, mais s'en écartent en ce qui concerne l'établissement de l'ordre.

Il est à signaler enfin que si $In_2S_3\beta$ comme $Fe_2O_3\gamma$ s'apparente à la famille des spinelles par sa structure, il constitue la forme stable du sulfure d'indium, tandis que $Fe_2O_3\gamma$ est une phase métastable.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) H. Hahn et W. Klinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 97.

([2]) G. Duchefdelaville et M. Huber, *Phys. and Chem. of Solids* (sous presse).

([3]) C. J. M. Rooymans, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 11, 1959, p. 78.

([4]) Les indices utilisés correspondent à la structure spinelle.

([5]) H. Hatwell, G. Offergeld, C. Herinckx et J. Van Cakenberghe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3586.

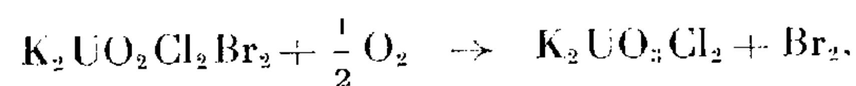
(E.N.S.C.P., Laboratoire de Chimie minérale, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques sels alcalins des acides dichloro et dibromo-uraniques.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Jacques Lucas**, transmise par M. Louis Hackspill.

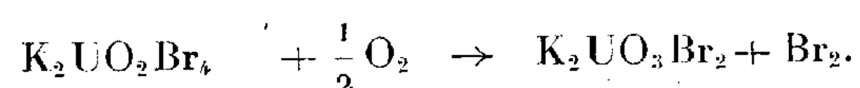
De nouveaux composés de l'uranium, les dichloro et dibromo-uranates de potassium, sont préparés par action de l'oxygène sur des uranyle-halogénures de potassium. Ils prennent encore naissance par combinaison entre la potasse et les chlorure et bromure d'uranyle monohydratés qui doivent être considérés comme les acides dichloro et dibromo-uraniques. Les sels d'ammonium correspondants sont préparés par action de l'ammoniac sur ces acides.

Aucun uranyloxysel n'a encore été signalé, à notre connaissance. Nous avons pu isoler les dichloro et dibromo-uranates alcalins suivants : $K_2UO_3Cl_2$, $K_2UO_3Br_2$, $(NH_4)_2UO_3Cl_2$ et $(NH_4)_2UO_3Br_2$.

Une première méthode de préparation est la substitution partielle des halogènes des uranyle-halogénures de potassium par l'oxygène. Les composés de départ sont les sels complexes anhydres : $K_2UO_2Br_4$ et $K_2UO_2Cl_2Br_2$ (¹). L'action ménagée de l'oxygène sur ces sels se schématise :



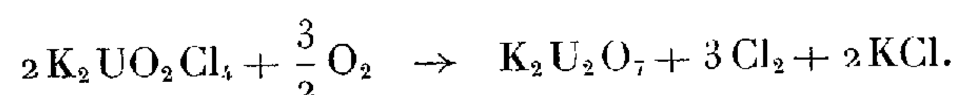
$$K_2UO_2Cl_2Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2UO_3Cl_2 + Br_2,$$



$$K_2UO_2Br_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2UO_3Br_2 + Br_2.$$

Ces réactions commencent lentement dès 250°C, température longtemps maintenue en vue d'éviter la fusion des sels complexes anhydres; la transformation est totale après traitement à 350°C.

L'uranyle-chlorure de potassium, par contre, soumis à l'action de l'oxygène ne conduit pas au dichloro-uranate de potassium; on passe sans intermédiaire, de 500 à 800°C, au diuranate :

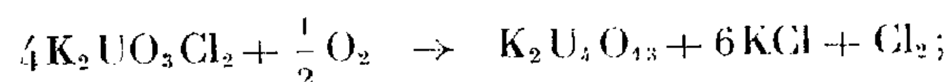


$$2K_2UO_2Cl_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + 3Cl_2 + 2KCl.$$

Les dichloro et dibromo-uranates de potassium sont de couleur jaune orange; leurs spectres de diffraction X sont originaux. Insolubles dans l'eau, ils sont déjà hydrolysés à température ambiante, avec formation d'oxyde UO_3 hydraté. Ils sont solubles en milieu légèrement acide.

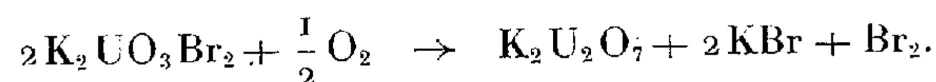
L'oxygène réagit avec ces deux composés aux températures suivantes :

— de 650 à 1 000°C :



$$4K_2UO_3Cl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2U_4O_{13} + 6KCl + Cl_2;$$

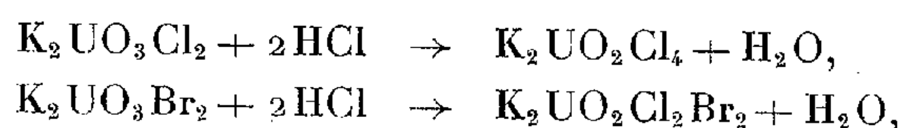
— de 370 à 800°C :



$$2K_2UO_3Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + 2KBr + Br_2.$$

Dans ces conditions finales de température, les halogénures alcalins distillent et se séparent ainsi des polyuranates stables formés. Le tétra-uranate de potassium est un composé cristallin rouge dont le spectre X est original; il a été signalé récemment par K. M. Efremova et ses collaborateurs [2].

Les dihalogéno-uranates de potassium réagissent aussi avec le gaz chlorhydrique, vers 250°C, pour régénérer les sels complexes anhydres :

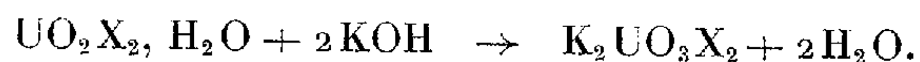


$$K_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + H_2O,$$
$$K_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O,$$

nouveau mode de formation de l'uranyle chlorure bromure de potassium.

L'action de la potasse solide respectivement sur les chlorure d'uranyle et bromure d'uranyle monohydratés constitue une deuxième méthode de préparation des halogéno-uranates de potassium. Ces monohydrates proviennent l'un de l'action du gaz chlorhydrique sur l'oxyde UO_3 amorphe, à température ambiante [3], l'autre de la déshydratation sous vide phosphorique du bromure d'uranyle hydraté UO_2Br_2, 7 H_2O.

Chacun de ces halogénures, du reste hygroscopiques, est mélangé en atmosphère sèche à la potasse, selon les quantités stœchiométriques ($X = Cl$ ou Br) :



$$UO_2X_2, H_2O + 2KOH \rightarrow K_2UO_3X_2 + 2H_2O.$$

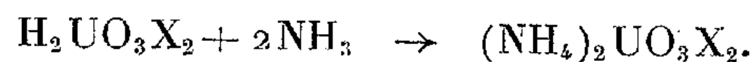
Les réactions sont rapides, totales dès la température ambiante et exothermiques; l'eau formée s'élimine en présence de déshydratant.

Les produits obtenus présentent respectivement les réactions analytiques et les spectres de diffraction X caractéristiques des halogéno-uranates $K_2UO_3Cl_2$ et $K_2UO_3Br_2$.

La grande réactivité des hydrates UO_2Cl_2, H_2O et UO_2Br_2, H_2O vis-à-vis de la potasse et la décomposition qu'ils subissent par élévation de température avec formation de gaz halohydrique et d'oxyde U_3O_8, tendent à prouver que ces composés ont un caractère acide et complexe; leurs formules doivent s'écrire : $H_2UO_3Cl_2$ et $H_2UO_3Br_2$. Les dichloro et dibromo-uranates de potassium apparaissent ainsi comme les sels de ces acides.

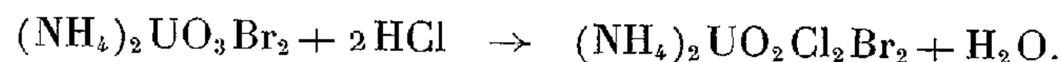
Cette hypothèse est du reste confirmée par les résultats suivants.

1° Ces acides se combinent à température ambiante à l'ammoniac pour conduire aux dihalogéno-uranates d'ammonium ($X = Cl$ ou Br) :



$$H_2UO_3X_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2UO_3X_2.$$

Ces derniers sels réagissent avec le gaz chlorhydrique vers 150°C pour donner des uranyle-halogénures d'ammonium; en particulier :

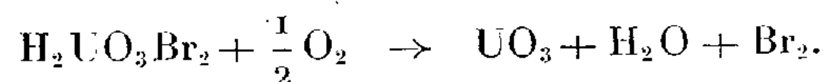


$$(NH_4)_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow (NH_4)_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O.$$

Ce dernier sel complexe, du reste original, peut aussi bien être préparé par voie humide comme son analogue potassique [1].

2° Les acides halogéno-uraniques présentent quelques propriétés chimiques analogues à celles de leurs sels de potassium :

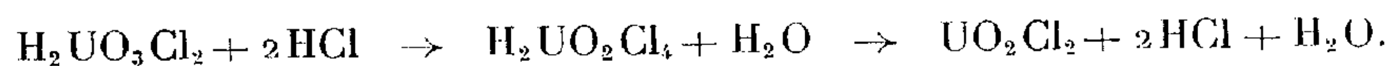
a. L'oxygène se substitue dès 250°C au brome de l'acide bromo-uranique; l'acide uranique formé est instable à cette température et l'on obtient une variété microcristalline de l'oxyde UO_3 :



$$H_2UO_3Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_3 + H_2O + Br_2.$$

L'acide chlorouranique, par contre, réagit à température supérieure à 400°C avec l'oxygène ce qui conduit à la formation d'oxyde U_3O_8.

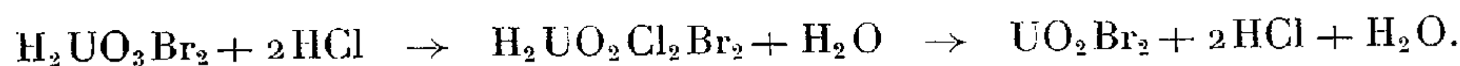
b. Le gaz chlorhydrique attaque les acides halogéno-uraniques; les halogénures d'uranyle anhydres se forment avec de bons rendements. Le mécanisme des réactions s'expliquerait par la formation intermédiaire d'acides tétrahalogéno-uraniques instables, suivant le schéma



$$H_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2UO_2Cl_4 + H_2O \rightarrow UO_2Cl_2 + 2HCl + H_2O.$$

Cette préparation du chlorure d'uranyle anhydre a du reste été signalée par C. A. Kraus (4).

De même :



$$H_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow H_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O \rightarrow UO_2Br_2 + 2HCl + H_2O.$$

Cette dernière réaction constitue une nouvelle voie d'accès au bromure d'uranyle anhydre (5).

Les dichloro et dibromo-uranates alcalins sont des uranyloxysels, type de composés très originaux qui ne peuvent guère être comparés qu'aux osmyloxysels.

Ces dihalogéno-uranates apparaissent par leurs diverses réactions chimiques comme des intermédiaires entre les uranyle-halogénures et les uranates.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Prigent et J. Lucas, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 388.

(2) K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, Yu. P. Simanov et Vikt. I. Spitsyn, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 1057.

(3) J. J. Katz et E. Rabinowitch, *The chemistry of uranium* (part I), N. N. E. S., Div. 8, 5, 1951, p. 578.

(4) C. A. Kraus, *Report* A (*U. S. A. Atomic energy commission*), 360, 1952, p. 9.

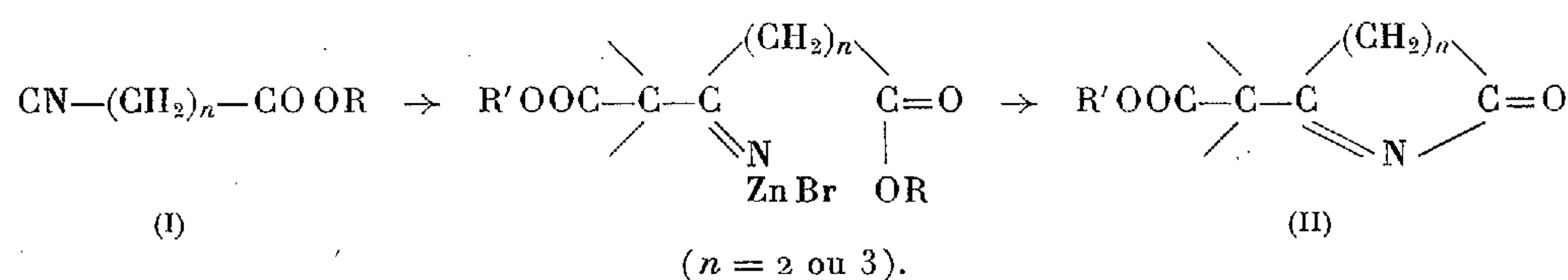
(5) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, XV, fasc. 2, 1961, p. 441.

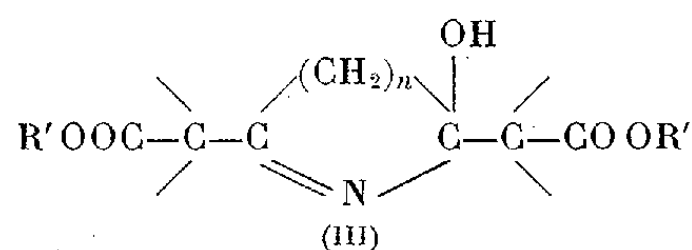
(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Rennes.*)

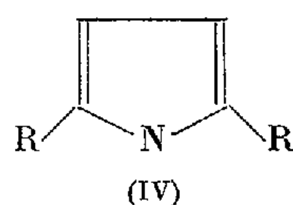
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Réformatsky sur des composés bifonctionnels nitriles et esters : préparation des β-céto-adipates.* Note (*) de M. **Henri Lapin** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

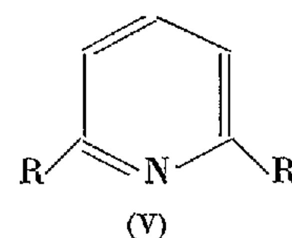
Les α-bromoesters réagissent en présence de zinc sur le dinitrile adipique ou sur l'adipate d'éthyle en donnant des dicétodiesters, sur la glutarate d'éthyle en donnant un mélange de dicétodiester et de monocétodiester et sur le succinate d'éthyle en donnant les β-cétoadipates d'éthyle.

Nous avons déjà exposé ([1]), ([2]), ([3]) que certains α-bromoesters attaquent, en présence de zinc, les β-cyanopropionates et γ-cyanobutyrates (I) pour conduire à des hétérocycles azotés, pyrroles (IV) et pyridines disubstitués (V) par l'intermédiaire d'acidylimines internes (II) dont le carbonyle réagit de nouveau en donnant un carbinol intermédiaire (III).









Il était intéressant d'examiner le comportement de nitriles esters dans lesquels les deux groupements fonctionnels sont séparés par quatre atomes de carbones, pour tenter d'obtenir des hétérocycles azotés heptagonaux.

Le δ-cyanopentanoate d'éthyle, préparé à partir du δ-bromopentanoate d'éthyle ([4]), réagit en solution benzénique avec vivacité sur l'α-bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc, mais le produit principal de la réaction ne contient pas d'azote ([5]); il est identique à celui obtenu avec le δ-cyanopentanoate de *méthyle*, ce qui prouve que les deux groupements fonctionnels, nitrile et ester, ont été attaqués. Par contre, on obtient un corps différent par l'emploi de l'α-bromo-isobutyrate de *méthyle*. L'analyse et les données spectrales montrent qu'il s'agit des dicétodiesters (V *a*) dans le premier cas et (V*b*) dans le second :

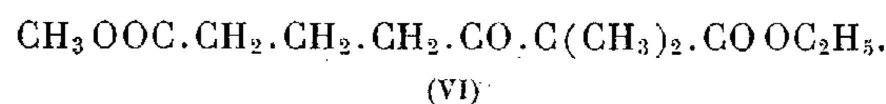


$$ROOC.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOR \quad [(Va)\ R = C_2H_5;\ (Vb)\ R = CH_3]$$

(V*a*) : $É_{0,1}$ 155-160°; bis-semicarbazone F 199-202°; bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 205-208°. (V*b*) : $É_{0,1}$ 163-168°; bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 211-215°.

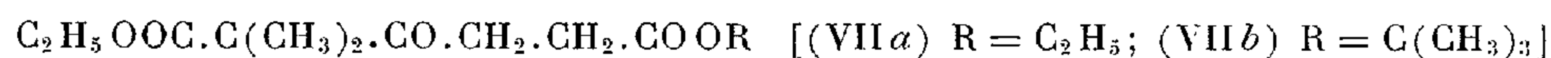
On peut obtenir le même dicétodiester (V*a*) en condensant l'α-bromoisobutyrate d'éthyle, en présence de zinc, sur le dinitrile adipique suivant la réaction de Blaise [6], [7]. L'adipate diéthylique fournit le même dicétodiester, quoique avec un rendement un peu plus faible.

Cette réaction nous a quelque peu étonné, car l'action du réactif de Réformatsky sur les esters n'a été qu'exceptionnellement décrite; aussi avons-nous examiné le comportement des glutarates et des succinates. Dans le cas du glutarate de méthyle, la distillation du produit brut de la réaction fournit deux fractions : l'une, $É_{0,1}$ 145-147°, correspond au dicétodiester homologue du précédent (bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 160-163°) l'autre beaucoup moins abondante, $É_{12}$ 162-164°, est le cétodiester (VI)



$$CH_3OOC.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5.$$
(VI)

La réaction de l'α-bromoisobutyrate d'éthyle sur le succinate d'éthyle est beaucoup plus lente; on récupère une quantité notable de produits de départ, puis presque exclusivement le cétodiester (VII *a*) $É_{14}$ 157-159°.



$$C_2H_5OOC.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH_2.COOR \quad [(VIIa)\ R = C_2H_5;\ (VIIb)\ R = C(CH_3)_3]$$

accompagné de très peu de dicétodiester, $É_{12}$ 185-195°.

On peut accroître cette sélectivité sur un seul côté de la molécule de succinate en utilisant le β-carbométhoxypropionate de terbutyle $CH_3OOC(CH_2)_2COOC(CH_3)_3$ (préparé par action du β-carbométhoxychlorure de propionyle sur l'alcool terbutylique) et l'on obtient alors avec un rendement de 40 % un cétoadipate (VII*b*), $É_{0,5}$ 117-125°, 2.4-dinitrophénylhydrazone F 105-107°.

Tous les essais précédents ont été effectués avec des bromoesters tertiaires. Nous avons constaté que l'α-bromopropionate d'éthyle [8] réagit dans les mêmes conditions sur le succinate d'éthyle en donnant directement, avec un rendement de 25 % l'α-méthyl β-cétoadipate diéthylique $C_2H_5OOC.CH(CH_3)CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, $É_{12}$ 155°, matière première souvent utilisée dans les synthèses totales de substances polycycliques [9] et dont la préparation vient faire l'objet d'une mise au point récente [10]. La méthode que nous décrivons rend sa préparation facile à partir de produits très accessibles.

Sa constitution est démontrée par son analyse et par sa transformation sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et froid en diacide cétonique $HOOC—CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.COOH$ connu F 108° (décomp.), transformable par décarboxylation en acide β-propionylpropionique dont la semicarbazone (F 166-168°) ne donne pas d'abaissement avec un échantillon authentique.

Tous les corps nouveaux que nous décrivons nous ont fourni des analyses satisfaisantes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) V. Arsenijevic, H. Lapin et A. Horeau, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3309.

(2) H. Lapin, V. Arsenijevic et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1700.

(3) H. Lapin et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1703.

(4) H. Hunsdiecker et Cl. Hunsdiecker, *Ber. der deutsche Chem. ges.*, 75, 1942, p. 296.

(5) Il se forme aussi un produit azoté F 190° en petite quantité et qui ne correspond pas non plus au résultat attendu.

(6) E. Blaise, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.

(7) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, p. 58.

(8) Sur la fonction nitrile, l'α-bromopropionate d'éthyle ne réagit pas, selon Blaise (6); il convient d'utiliser les α-bromopropionates de butyle sec. ou tert. (11).

(9) M. Dvolaitzky, J. Canceill, A. M. Giroud et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1031.

(10) D. K. Banerjee et K. M. Sivanandaiah, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1634.

(11) J. Cason, K. L. Ringaut Jr. et S. O. Thomton Jr., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1598.

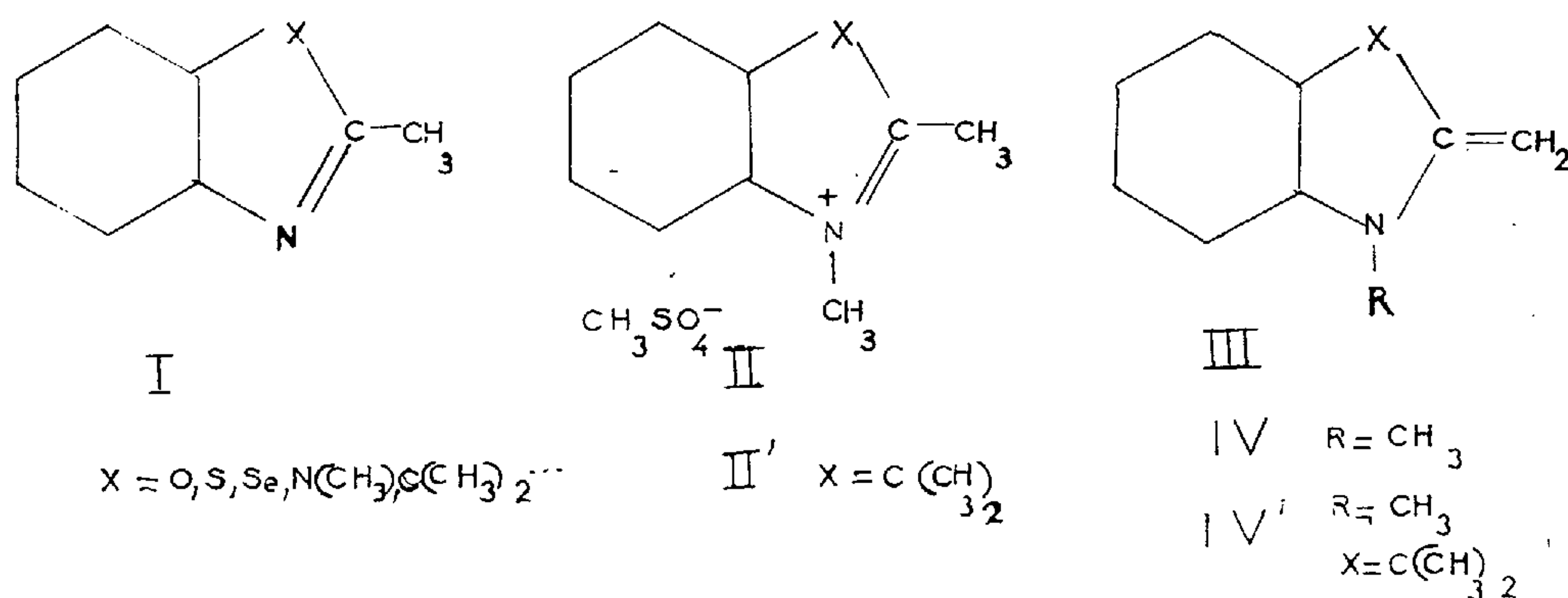
(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectrophotométrique de la transformation du méthylsulfate de tétraméthyl-*1.2.3.3 *indoléninium en triméthyl-*1.3.3 *méthylène-*2 *indoline.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Henri Wahl** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons déjà rapporté ([1]) les premiers résultats d'une étude d'absorption dans l'ultraviolet, effectuée en divers milieux, sur une série de bases (I) et leurs sels d'ammonium (II).

Il s'agissait de mettre en évidence l'existence éventuelle des bases méthylènes (III) et (IV) dérivées respectivement de (I) et (II) et responsables de la réactivité particulière du groupe méthyle en 2 dans les bases hétérocycliques et surtout dans leurs sels d'onium. Or, nous avons constaté que *dans la soude :*

a. Les bases méthylènes (III) ne sont décelables sur le spectre d'aucun des composés (I), ce qui est en accord avec les remarques faites par J. Metzger ([2]) à propos du méthyl-2 benzothiazole.



b. Les formes (IV) ne sont pas non plus mises en évidence par les spectres des sels quaternaires de benzoxazole et de benzimidazole, sans doute à cause des propriétés particulières de ces hétérocycles :

Le premier subit une scission hydrolytique avec formation d'orthoacétylméthylaminophénol. Celle-ci se produit dans tous les milieux aqueux, quel que soit le pH, et dans les solvants hydroxylés, même soigneusement desséchés.

Le second, très stable, conserve un spectre et par conséquent une structure inchangés dans tous les milieux, vraisemblablement par suite de la résonance entre deux formes limites identiques [X = N (CH_3) dans (II)].

c. Par contre, les bases méthylènes (IV) paraissent responsables des courbes obtenues avec les sels de benzothiazole, benzosélénazole et triméthylindolénine.

Cette hypothèse semble confirmée lorsqu'on détermine l'absorption de la méthyl-1 méthylène-2 benzothiazoline (dimère cristallisé) et de la

triméthyl-1.3.3 méthylène-2 indoline (monomère liquide) dans les solutions aqueuses 0,1 N d'acide chlorhydrique et de soude. Les deux composés fournissent des courbes respectivement superposables à celles des méthylsulfates de diméthyl-1.2 benzothiazolium et de tétraméthyl-1.2.3.3 indoléninium dans les mêmes solvants. De plus le passage du milieu acide au milieu basique, et *vice versa* montre une réversibilité complète des deux réactions envisagées.

Pour déterminer le pK de ces transformations et pour préciser la nature des formes qu'elles impliquent, nous avons mesuré l'absorption des deux composés précédents dans une série de tampons appropriés. Les résultats ont révélé une différence essentielle entre les deux sels d'onium.

1° *Le méthylsulfate de tétraméthyl*-1.2.3.3 *indoléninium* donne des spectres stables à n'importe quel pH, ce qui montre que l'équilibre « acide-base » s'établit toujours instantanément. Les courbes obtenues

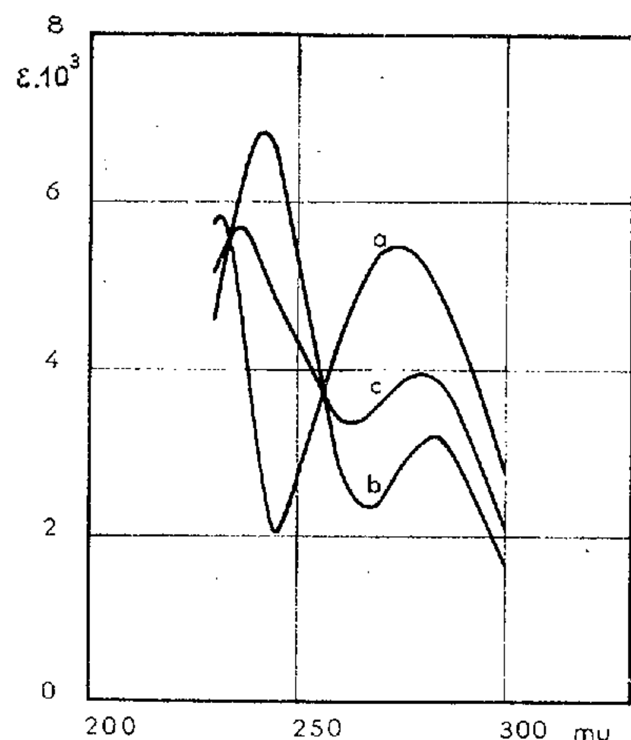


Fig. 1.

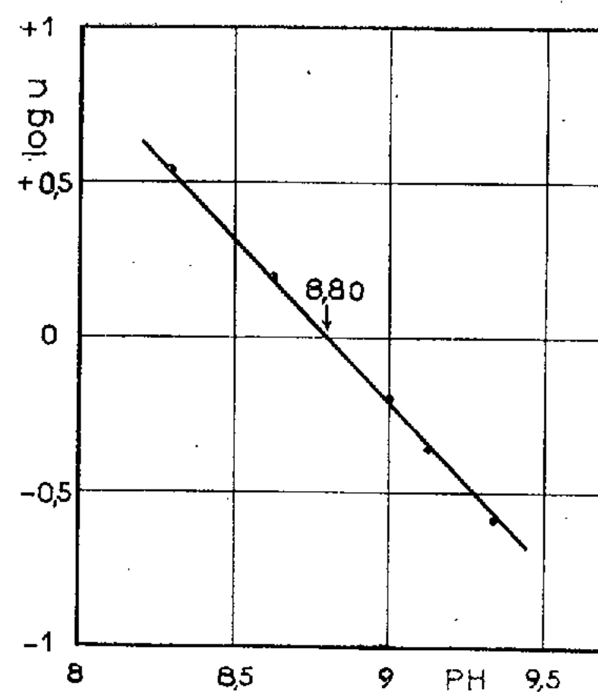


Fig. 2.

dans HCl 0,1 N (*fig.* 1, courbe *a*) ($\lambda_{max}^{m\mu} = 274{,}5$ et 231 ; $\varepsilon = 5\,450$ et $5\,750$), dans NaOH 0,1 N (*fig.* 1, courbe *b*) ($\lambda_{max}^{m\mu} = 282$ et 242 ; $\varepsilon = 3\,200$ et $6\,850$) et dans cinq tampons de Sörensen (borate de sodium + NaOH ou HCl) pour les pH de 8,29, 8,62, 9,00 (*fig.* 1, courbe *c*), 9,13 et 9,34, constituent un réseau avec deux points isobestiques bien définis à 256 et 233 mμ. La différence d'absorption entre les courbes extrêmes est maximale vers 245 et 270 mμ et l'on pourrait calculer directement le pK à ces seules longueurs d'onde. Nous avons préféré utiliser une méthode de détermination graphique, plus précise :

Si l'on désigne par A, B, A_i, les absorptions respectivement dans l'acide, la soude et le tampon pH_i, l'expression $u_i = (B - A_i)/(A_i - A)$, qui représente le rapport des concentrations des formes acide et basique, doit être indépendante de la longueur d'onde. En choisissant une série de valeurs de λ de part et d'autre du point isosbestique $\lambda_0 = 256$ mμ, on obtient une

valeur moyenne de u_i pour chaque pH_i. Puisque $\log u = pK - pH$, la droite $\log u = f(pH)$ (*fig.* 2) détermine pK = 8,80, avec une précision de ± 0,01 unité pH. Mais il faut en outre tenir compte d'une part de l'erreur commise sur la valeur absolue des pH des tampons, d'autre part des corrections d'activités qui sont dans ce cas un peu inférieures à 0,1 unité pH.

Les résultats d'un ensemble d'essais annexes (dosages potentiométriques, mesure de l'absorption de la base méthylène) nous conduisent à admettre que l'équilibre étudié correspond, en solution aqueuse et à faible concentration, à la transformation du cation du sel d'onium (II') en pseudobase hydroxylée : tétraméthyl-1.2.3.3 hydroxy-2 indoline (V').

Celle-ci, dans la soude concentrée fournit la triméthyl-1.3.3 méthylène-2 indoline (IV') liquide, qui donne dans l'alcool absolu un spectre [$\lambda_{max}^{m\mu} = 278$ et (305) (3); $\varepsilon = 20\,400$ et 2 700] très différent de celui qu'on observe dans la soude diluée.

2° Avec *le méthylsulfate de diméthyl*-1.2 *benzothiazolium* la transformation « acide-base » consomme deux équivalents de soude et elle n'est plus instantanée à tous les pH. Une troisième espèce, le diacétylméthylamino-2.2' diphényldisulfure apparaît dans le milieu. Nous avons cependant réussi à déterminer un pK apparent par deux procédés, qui seront exposés ultérieurement.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1787.
(2) *Thèse Docteur ès sciences*, Nancy, 1948, p. 175.
(3) Épaulement.

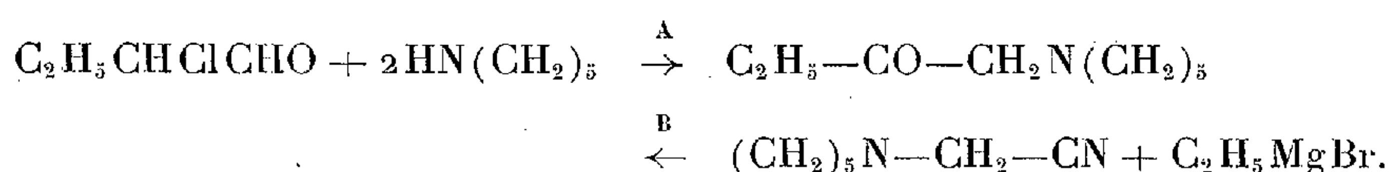
(*École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les α-aminocétones aliphatiques obtenues par transposition. Preuves de structure.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction transpositrice $R—CHCl—CHO + 2R'_2NH \rightarrow R—CO—CH_2NR'_2$ récemment signalée a été confirmée par une synthèse indépendante de l'aminocétone et par la confrontation de deux alcools tertiaires $R_2C(OH)—CH_2NR'_2$, l'un provenant de l'aminocétone, l'autre d'une synthèse indépendante.

On a montré récemment [1], [2] que l'action d'une amine secondaire sur un α-halogénoaldéhyde conduisait, dans les exemples non ramifiés, à une aminocétone par une transposition inattendue. Nous apportons de nouvelles preuves de la structure cétonique d'un de ces composés par son identification avec un produit issu d'une synthèse indépendante.

Les amino-1-céto-2-alcanes peuvent s'obtenir par la réaction d'un organomagnésien sur un nitrile aminoacétique, lui-même issu d'une condensation entre l'aldéhyde formique, une amine et l'acide cyanhydrique [3]. L'exemple utilisé concerne la pipéridine et le bromure d'éthylmagnésium. La synthèse se fait avec un rendement de 53 %. Le produit obtenu a été comparé avec celui qu'on avait préparé antérieurement à partir du chloro-*n*-butanal [4]. L'identité est totale pour toutes les propriétés mesurées, en particulier pour les spectres infrarouges. Elle est confirmée par un dérivé cristallisé



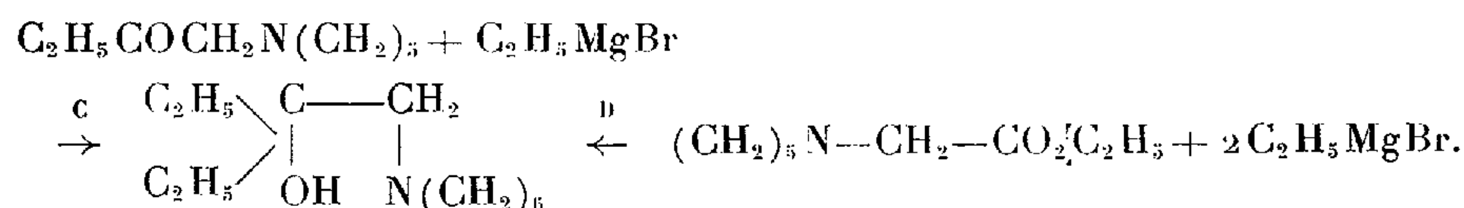
Réaction B : 60 g de nitrile (0,484 M) en solution dans 100 ml d'éther anhydre sont ajoutés, à froid, avec agitation, à un excès d'organomagnésien préparé à partir de 109 g de bromure d'éthyle (1 M). Après hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, on isole par distillation 40 g de produit B :

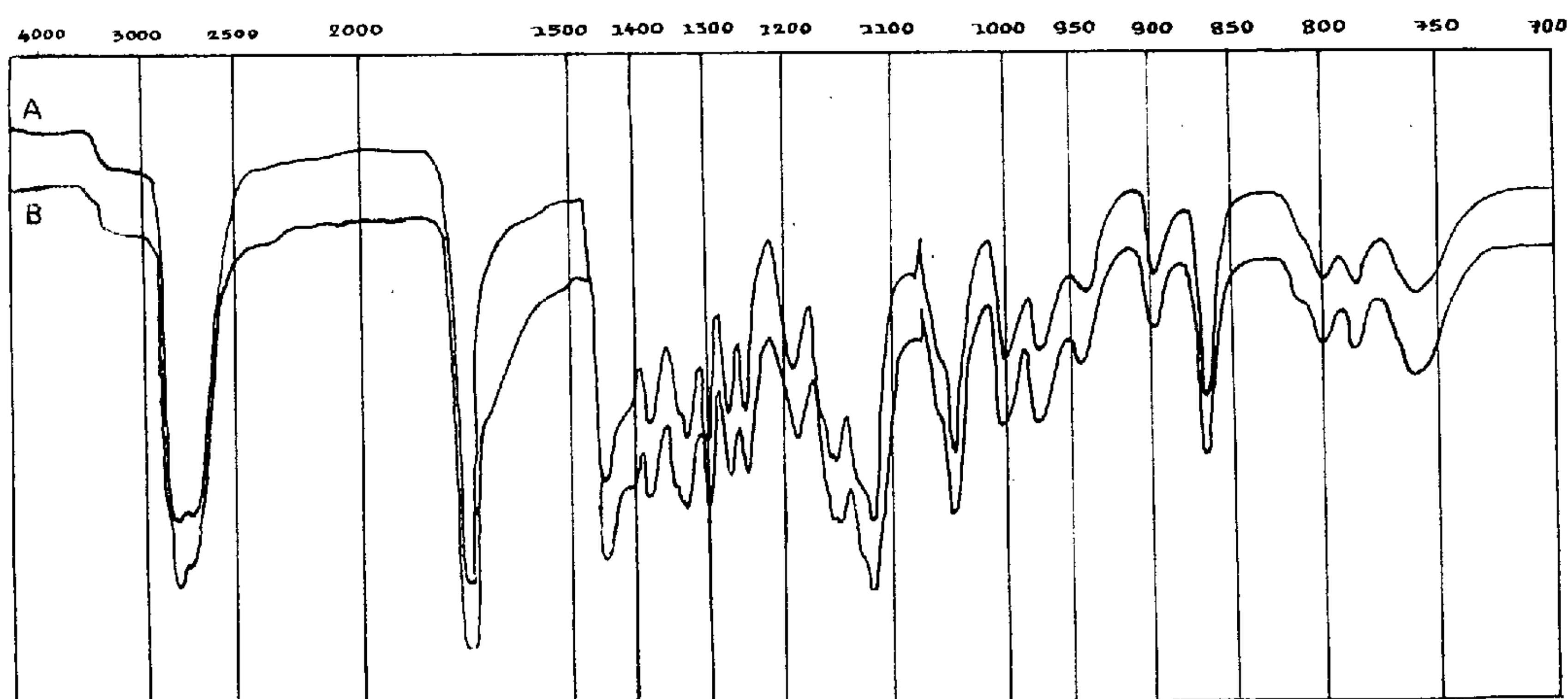
	$É_{13}$.	*d*.	*n*.	RM_{th}	RM_{tr}.	F picrate.
A	92-94	$0,9311_4^{19}$	$1,4583_{19}$	45,53	45,45	128°
B	92-94	$0,9310_4^{22}$	$1,4570_{22}$	45,53	45,34	128°

Les deux picrates subissent l'épreuve du mélange sans dépression du point de fusion. Les spectres infrarouges de A et de B sont superposables (*fig.*). La chromatographie gazeuse sur silicone elastomer E 301 (Griffin et George) montre que les deux produits sont purs. Les temps de rétention sont identiques.

La preuve de la structure cétonique a été complétée par l'étude d'un produit de transformation, qui a été à son tour reproduit par une synthèse

indépendante. L'action d'un magnésien sur l'aminocétone conduit à un aminoalcool tertiaire. Celui-ci peut, d'autre part, être obtenu par une synthèse magnésienne à partir d'un aminoacétate d'éthyle :





Les réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions que la synthèse B. Les rendements ont été de 97 % pour C et de 84 % pour D. Les alcools tertiaires provenant des réactions C et D ont été comparés au moyen de leurs constantes ci-dessous. Leurs spectres infrarouges sont identiques, de même que leur temps de rétention en chromatographie gazeuse.

	$\dot{E}_{13}$.	d_4^{22}.	n_{22}.	RM_{th}.	RM_{tr}.
C...........	104-105	0,9138	1,4620	56,01	55,75
D...........	104-105	0,9136	1,4620	56,01	55,76

Ces recoupements semblent démontrer définitivement la structure cétonique de ces composés carbonylés issus d'un aldéhyde, par une transposition spontanée qui accompagne une réaction en apparence très simple de substitution d'un halogène.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 657.
(2) A. KIRRMANN, R. FREYMANN et P. DUHAMEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1240.
(3) E. KNOEVENAGEL, *Ber.*, 37, 1904, p. 4082.
(4) A. KIRRMANN, R. MUTHS et J. J. RIEHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alcaloïdes du* Diplorrhyncus mossambicensis *Benth. Apocynacées*. Note (*) de MM. **Robert Goutarel**, **Xavier Monseur** et **Jean Le Men**, présentée par M. Marcel Delépine.

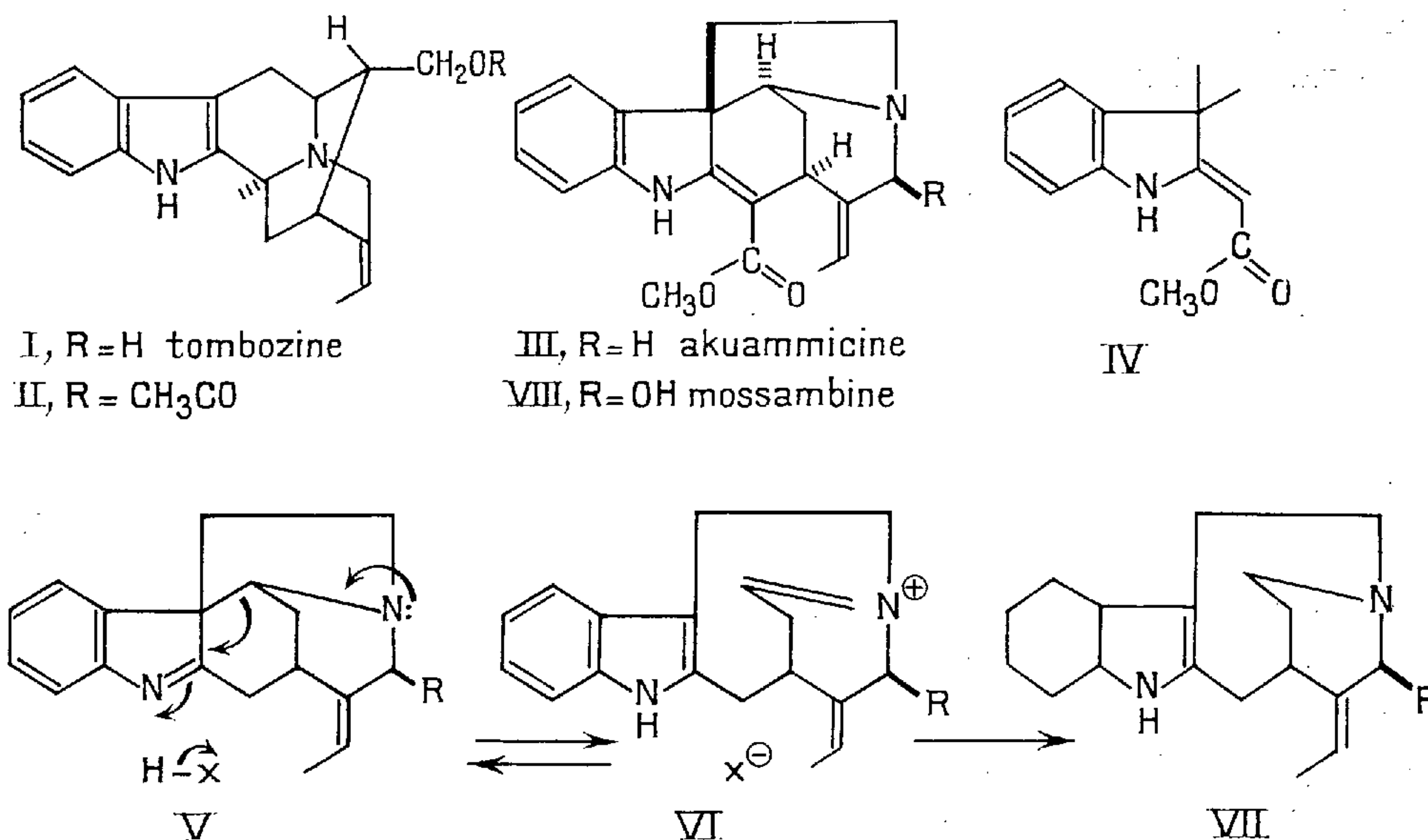
La tombozine (diplorrhyne) est identique à la *nor*-macusine B et la mossambine (diplorrhyncine) correspond à une hydroxy-21 akuammicine.

Le *Diplorrhyncus mossambicensis* Benth. est un arbre de l'Afrique australe dans les écorces duquel Abisch et Reichstein ([1]) ont signalé la présence d'alcaloïdes. Récemment, Stauffacher ([2]) a isolé des racines du *Diplorrhyncus condylocarpon* s. sp. *mossambicensis* : la yohimbine, la β-yohimbine, la stemmadenine, la condylocarpine, la *nor*-fluorocurarine, la tombozine et la mossambine.

La parution de ces travaux nous conduit à présenter l'état actuel de nos recherches sur la structure de ces deux derniers alcaloïdes, nommés dans notre laboratoire : diphorrhyne (tombozine) et diplorrhyncine (mossambine). La *tombozine* (I), F 235° (prismes) et F 270-271° (aiguilles), $[\alpha]_D + 35$ (méthanol, $c = 1{,}04$), répond à la formule brute $C_{19}H_{22}ON_2$, calculé %, C 77,52; H 7,53; N 9,51; trouvé %, C 77,21; H 7,48; N 9,54. Le spectre ultraviolet est typiquement indolique : λ_{max} 227 mμ, log ε 4,57, λ_{max} 282 mμ, log ε 3,87. Le spectre infrarouge indique la présence d'une fonction alcool dont la mise en évidence est confirmée par la préparation d'une *o*-acétyltombozine (II), F 223°, $[\alpha]_D + 8{,}4$ (méthanol, $c = 1{,}84$), $C_{21}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 74,97; H 7,19; N 8,33; trouvé %, C 75,02; H 7,24; N 8,45. Une fonction amine tertiaire est mise en évidence par l'obtention du *iodométhylate de tombozine*, F 279°, $[\alpha]_D + 14$ (eau, $c = 0{,}36$), $C_{20}H_{25}ON_2I$, calculé %, C 55,05; H 5,77; I 29,08; trouvé %, C 55,32; H 5,87; I 29,11. Les constantes physiques de la tombozine (I) et de son dérivé acétylé (II) sont en concordance parfaite avec celles de la *nor*-macusine B et de son dérivé acétylé ([3]). La comparaison a été faite (F, infrarouge) avec des échantillons de desformoakuammidinol et de son dérivé acétylé, issus de l'akuammidine et récemment identifiés à la *nor*-macusine B et à son dérivé acétylé ([4]). L'iodométhylate de tombozine est, par conséquent, identique à l'iodure de macusine B ([3]), ([5]).

La *mossambine*, F 240°, $[\alpha]_D - 498$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}72$), $C_{20}H_{22}O_3N_2$, calculé %, C 70,98; H 6,55; N 8,28; trouvé %, C 71,25; H 6,61; N 8,26 possède un groupe OCH_3, calculé 9,17 %; trouvé 9,23 %. Un groupe C—CH_3 est mis en évidence par la méthode de Kuhn-Roth, calculé 4,44 %; trouvé 3,34 %. Le spectre infrarouge est caractérisé par la présence de bandes à 1 653 et 1 603 cm^{-1}, et le spectre ultraviolet présente trois maximums d'absorption à 230 mμ, log ε 4,08, 300 mμ, log ε 4,03 et 330 mμ, log ε 4,22. Par son pouvoir rotatoire fortement lévogyre, et ses caractéris-

tiques spectrales, la mossambine s'apparente au groupe des alcaloïdes du type akuammicine (III) ([6]) et possède vraisemblablement le chromophore (IV).



L'hydrogénation catalytique de la mossambine (platine et méthanol) conduit à une *dihydromossambine*, présentant un spectre ultraviolet inchangé. Le dosage de C—CH_3 par la méthode de Kuhn-Roth modifiée ([7]) met en évidence la formation d'acide propionique, alors que la même méthode appliquée à la mossambine n'a donné que de l'acide acétique. Ce résultat indique la présence d'une chaîne éthylidène dans la mossambine (VIII).

Par chauffage, en tube scellé sous vide, dans l'acide chlorhydrique $3n$, à 110°, pendant 2 h 30 mn, la mossambine perd son groupe carbométhoxyl.

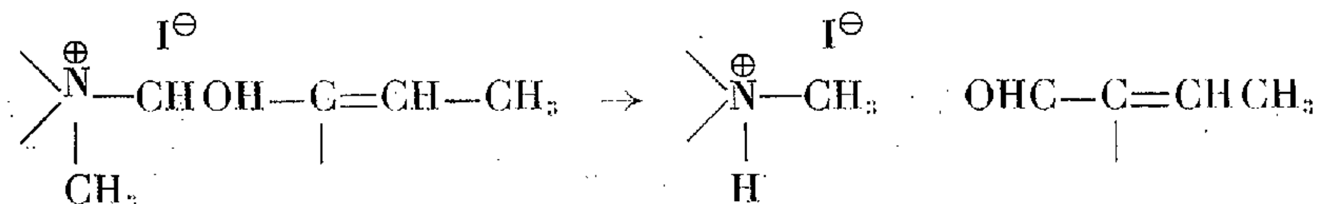
La *décarbométhoxymossambine*, F 190°, $[\alpha]_D$ — 298 ($CHCl_3$, $c = 1{,}14$), $C_{18}H_{20}ON_2$, calculé %, C 77,11; H 7,19; O 5,71; N 9,99; trouvé %, C 76,90, 77,37; H 7,22, 7,36; O 5,90; N 9,76, 10,09, présente un spectre ultraviolet caractéristique du chromophore d'une indolénine α, β, β-trisubstituée ([8]) : λ_{max} 220 mμ, log ε 4,32, λ_{max} 262 mμ, log ε 3,84 (V, R = OH).

La réduction de la décarbométhoxymossambine par le borohydrure de potassium, dans le méthanol, conduit à un dérivé dihydrogéné, F 215-216°, $[\alpha]_D$ — 62 ($CHCl_3$, CH_3OH, $c = 0{,}44$), $C_{18}H_{22}ON_2$, calculé %, C 76,56; H 7,85; trouvé %, C 76,01; H 7,88. *Le spectre ultraviolet de ce dérivé dihydrogéné est typiquement indolique* : λ_{max} 227 mμ, log ε 4,39, λ_{max} 283 mμ, log ε 3,72, λ_{max} 289 mμ, log ε 3,71 (VII, R = OH).

Smith et Wrobel ([9]) ont constaté que, dans les mêmes conditions, l'akuammicine (III) conduit à un dérivé de l'indolénine (V) existant en équilibre avec le composé indolique (VI) dans un solvant donneur de proton. La

réduction du composé (VI) dans le méthanol, par le borohydrure de potassium conduit à la base indolique (VII).

Le comportement de la mossambine, analogue à celui de l'akuammicine, ainsi que la parenté des spectres ultraviolet et infrarouge (bandes à 1 653 et 1 603 cm^{-1} correspondant à un groupe ester conjugué à une double liaison) et le pouvoir rotatoire fortement lévogyre des deux alcaloïdes conduit à proposer pour la mossambine, la formule d'une hydroxyakuammicine (VIII). La présence d'une fonction alcool, dans la mossambine, a pu être mise en évidence par l'obtention d'une *o*-acétylmossambine (non cristallisée) dont le spectre infrarouge indique la présence des bandes ester acétique à 1 766 et 1 238 cm^{-1} (nujol). Enfin, l'iodométhylate de mossambine, F 247°, $[\alpha]_D$ — 408 (CH_3OH, $c = 0,7$), $C_{21}H_{25}O_3N_2I$, calculé %, C 52,50; H 5,24; I 26,42; trouvé %, C 52,25; H 5,24; I 26,64, présente dans son spectre infrarouge, une bande C=O à 1 698 cm^{-1}, dont la présence peut être expliquée par une tautométrie du type



ce qui permet de proposer la formule (VIII) pour la mossambine qui est une hydroxy-21 akuammicine.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. ABISCH et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1844.
(2) D. STAUFFACHER, *Z. angew. Chem.*, 1961, p. 344.
(3) A. R. BATTERSBY et D. A. YEOWELL, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 17.
(4) J. LÉVY, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 131.
(5) A. R. BATTERSBY, R. BINKS, H. F. HODSON et D. A. YEOWELL, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1848.
(6) J. LÉVY, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 979.
(7) H. BICKEL, H. SCHMID et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 649.
(8) J. KEBRLE, H. SCHMID, P. WASER et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 103.
(9) G. F. SMITH et J. T. WROBEL, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 792.

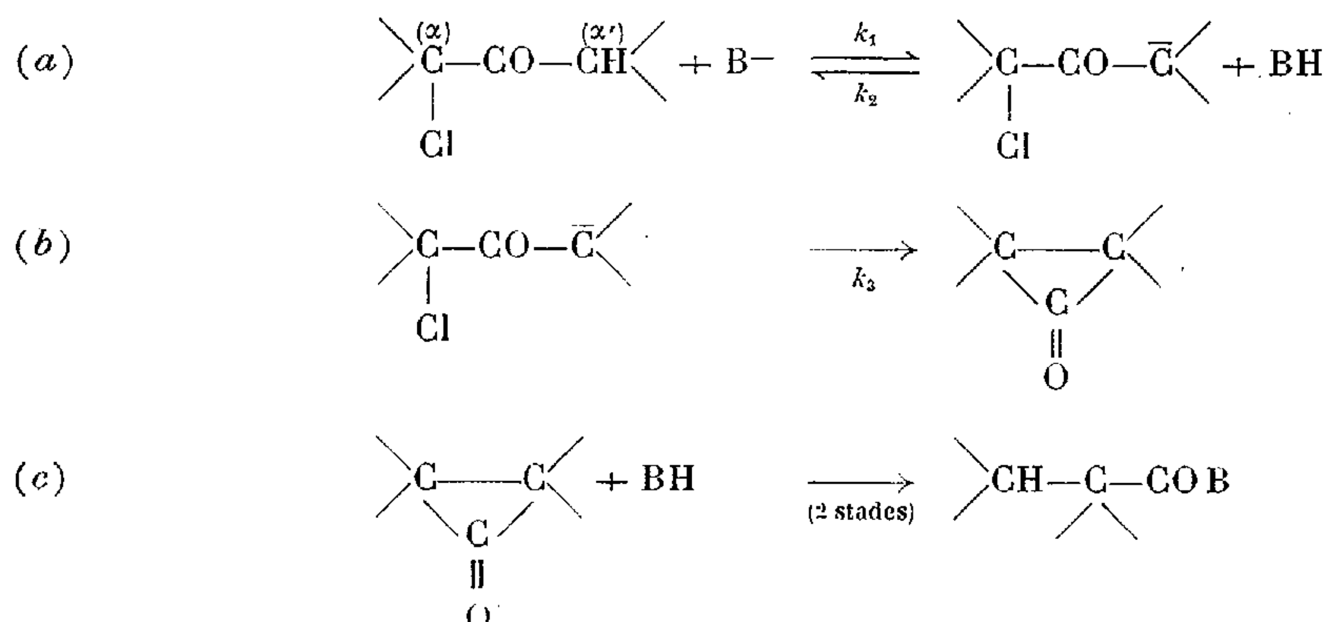
(*C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette* et *Laboratoire de Recherches Chimiques du Ministère de l'Agriculture de Tervuren, Belgique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la transposition de Favorsky en présence de phénol deutéré.* Note (*) de Mme **Marianne Mayer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshalogénation par le phénate de sodium de la (chloro-1-cyclohexyl) méthylcétone (I) en présence de phénol deutéré, arrêtée au quart et au mi-temps de la réaction, permet de récupérer la cétone (I) partiellement deutérée. Ces résultats, interprétés en fonction du mécanisme cyclopropanique de la transposition de Favorsky, permettent de conclure que la vitesse de formation de la cyclopropanone intermédiaire intervient dans la vitesse globale de la réaction.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que le phénate de sodium, réactif nucléophile faiblement basique, peut provoquer, par action sur les cétones α-chlorées comportant un hydrogène en α′ du carbonyle, la transposition de Favorsky, tout comme les réactifs fortement basiques.

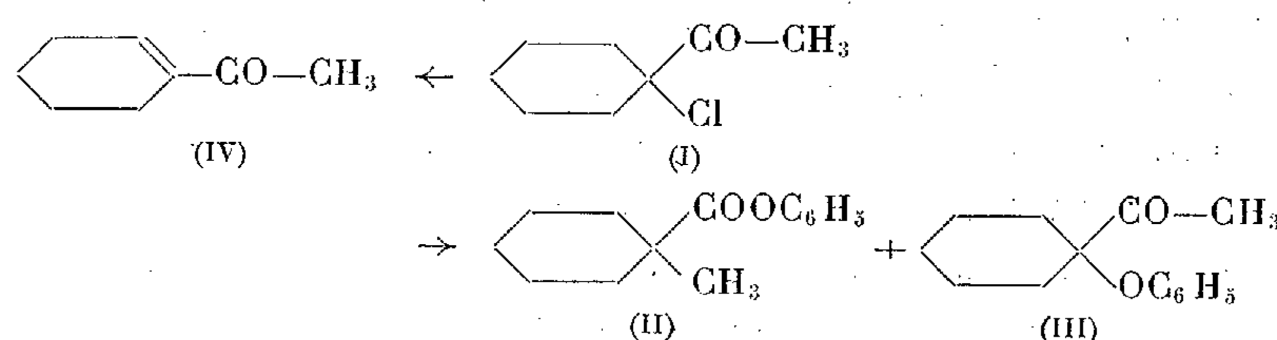
Nous avons admis que cette réaction s'effectue par le mécanisme cyclopropanique, celui-ci étant plus rapide que les autres mécanismes de cette transposition ([2]), ([3]). Le mécanisme cyclopropanique peut être schématisé comme suit :



Il a été constaté antérieurement ([4]) que certaines cétones α-chlorées qui sont connues comme pouvant être facilement énolisables en milieu basique ne donnent cependant pas lieu à la transposition de Favorsky sous l'action du phénate de sodium. Cette constatation, jointe au fait qu'un excès de phénol ralentit la réaction de transposition ([4]), nous a porté à croire que la vitesse de formation de la cyclopropanone (stade *b*) à partir du carbanion était sinon plus petite du moins du même ordre de grandeur que la vitesse de la réaction inverse de l'énolisation ($k_3 \leq k_2$).

Afin de vérifier le bien fondé de cette hypothèse, nous avons effectué la déshalogénation de la (chloro-1-cyclohexyl)-méthyl cétone (I) en présence de phénol deutéré. Si notre supposition est exacte et si l'on opère de façon à arrêter la déshalogénation avant la fin de la réaction, la cétone (I) récupérée devra contenir du deutérium.

Les conditions réactionnelles que nous avons adoptées consistent à faire agir le phénate de sodium (1,5 mol) sur la cétone α-chlorée (I) (1 mol) dans le dioxane anhydre en présence de phénol deutéré (1,1 mol). Dans ces conditions, la déshalogénation de la cétone (I) conduit à un mélange d'ester phénylé de transposition (II) et d'α-phénoxycétone (III) résultant d'une substitution, avec prédominance d'ester (II). Il se forme également la cétone (IV) résultant d'une réaction d'élimination



En arrêtant la déshalogénation au quart et au mi-temps de la réaction, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Temps de réaction.	% de déshalogénation.	$\frac{D}{D+H} \times 100$ du produit (*).	Nombre de D contenus dans 100 mol de produit.	% de cétone (IV).
7 h 30 mn......	27,6	4,20	54,6	4,0
	27,3	4,29	55,8	3,7
16 h..........	42,6	4,42	57,5	6,1
	44,2	4,53	58,9	9,2

(*) Les analyses de deutérium ont été effectuées par M. J. Nemeth de l'Université d'Urbana, Illinois.

Ces résultats montrent que la cétone α-chlorée (I) récupérée contient une proportion notable de deutérium.

En raison des points d'ébullition très voisins des cétones (I) et (IV), les analyses de deutérium ont été effectuées sur le mélange cétone (I) + cétone (IV). Cette cétone éthylénique (préparée par ailleurs), mise à réagir avec du phénate de sodium et du phénol deutéré (pendant 7 h 30 mn) se deutère dans les mêmes proportions que la cétone (I) (55,4 D pour 100 mol de cétone). Mais, étant donné la faible quantité de cétone éthylénique formée (*voir* tableau ci-dessus,) la possibilité que le deutérium de celle-ci soit responsable du total du deutérium du mélange doit être écartée.

On peut donc conclure que notre hypothèse, du moins dans le cas de la (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone, est justifiée. En d'autres termes, la vitesse de formation de la cyclopropanone à partir du carbanion (stade *b*) intervient dans la vitesse globale de la transposition de Favorsky. Ce résultat est en parfait accord avec l'explication adoptée concernant, d'une part, l'absence de transposition dans le cas de certaines cétones facilement énolisables et, d'autre part, le ralentissement de la réaction par addition d'un excès de phénol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Préparation du phénol deutéré* (sous atmosphère d'azote). — 0,1 mol de phénol sec, dissous dans 35 ml de dioxane

anhydre, est additionnée de 0,1 atome de sodium. Lorsque le sodium a fini de réagir, le dioxane est éliminé sous pression réduite. On ajoute au résidu 50 ml de benzène anhydre puis 8 ml de D_2O (99,7 %). Après la fin de la réaction, on fait passer un courant de gaz carbonique sec. On laisse décanter le carbonate de sodium formé. Le benzène est éliminé sous pression réduite et le phénol deutéré distillé. $É_{18}$ 79°, Rdt 96 % (87 à 95 atomes de D pour 100 mol de phénol).

2. *Action du phénate de sodium sur la (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone en présence de phénol deutéré.* — 0,03 mol de phénol sec, dissous dans 30 ml de dioxane anhydre, est additionnée de 0,03 atome de sodium. Au phénate de sodium ainsi préparé on ajoute une solution dioxanique de phénol deutéré (0,022 mol) et 0,02 mol de (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone [préparé selon la méthode de Stork, Worall et Pappas ([5])]. Le mélange réactionnel est chauffé à 50° pendant un temps déterminé (*voir* tableau ci-dessus). La réaction est arrêtée par addition d'eau glacée. Les produits de la réaction sont épuisés à l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude à 5 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après élimination de l'éther, le mélange cétone α-chlorée + cétone α, β-éthylénique est séparé par distillation ($É_{23}$ 93-97°) du mélange phénylester + α-phénoxycétone ($É_{23}$ 156-160°).

Il est à noter qu'aussi bien le spectre infrarouge de la cétone α-chlorée que celui de la cétone α, β-éthylénique ne présentent pas de bande ν (C — D) ni dans la région 2 200-2 400 cm^{-1} ni dans la région 1100-1300 cm^{-1} (Infracord; prisme NaCl).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

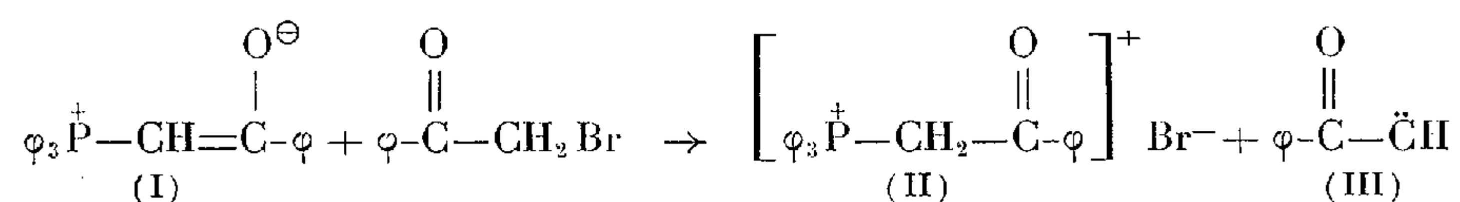
([1]) M. Kopp-Mayér, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1115.
([2]) R. B. Loftfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 632.
([3]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363.
([4]) M. Mayer, *Thèse*, Paris, 1959.
([5]) G. Stork, W. S. Worrall et J. J. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4315.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

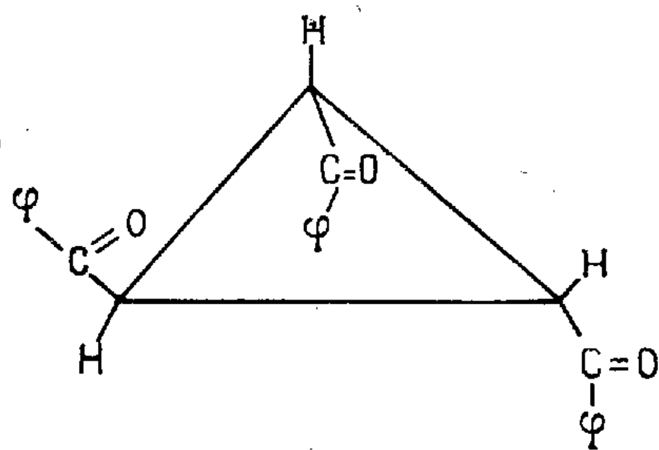
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles remarques sur la réaction entre le benzoylméthylènetriphénylphosphorane et le bromure de phénacyle.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, M. **Michel Simalty-Siemiatycki**, et M. **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Délépine.

L'addition à un milieu réactionnel constitué de benzoylméthylènetriphénylphosphorane et de bromure de phénacyle, de dibenzoyléthylène-cis n'augmente pas le rendement en tribenzoylcyclopropane. La dicétone éthylénique cis possédant des propriétés carbénophiles est isomérisée par le bromure de triphénylphénacylphosphonium formé au cours de la réaction, en dicétone trans ne possédant plus ces propriétés.

Nous avons déjà montré ([1]) que le benzoylméthylènetriphénylphosphorane (I) ([2]) agissant probablement sous sa forme bétaïnique dans des solvants non polaires, donne lieu avec le bromure de phénacyle à la formation du carbène phénacylidène (III)



qui, par la suite, se transforme en dibenzoyléthylène-trans (F 111-113°) et en tribenzoylcyclopropane (F 220°) défini par C. Paal et H. Schulze ([3]) comme l'isomère-cis. Récemment J. N. Shoolery ([4]) a pu corriger cette formule grâce au spectre de résonance magnétique nucléaire, caractérisant le produit comme l'isomère-trans ([5]).



N'ayant pas eu connaissance du travail de Shoolery, nous avons considéré dans notre précédente Note ([1]) le tribenzoylcyclopropane (F 220°) comme l'isomère-cis.

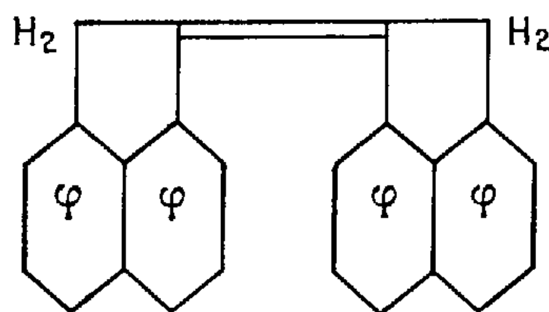
Nous avions déduit de cette structure inexacte que c'était le dibenzoyléthylène-cis, absent du mélange réactionnel, qui jouait le rôle de carbénophile pour le carbène phénacylidène. Bien qu'échafaudée sur une base erronée la conclusion s'avère juste. En effet, dans une Note récente ([6]) nous avons montré que c'est uniquement le dibenzoyléthylène-cis qui se comporte comme carbénophile, donnant, avec le carbène phénacylidène (III) provenant de la décomposition thermique du benzoyldiazo-

méthane, le tribenzoylcyclopropane en question, la dicétone-trans étant inerte dans les mêmes conditions. Il est d'ailleurs évident que le tribenzoylcyclopropane-trans peut prendre naissance à partir du dibenzoyléthylène-cis ceci d'une façon stéréospécifique et peut-être même exclusive. Nous avons obtenu le tribenzoylcyclopropane-trans par trois voies différentes : 1° par la méthode de Paal et Schulze (action de sodium sur l'iodure de phénacyle); 2° selon Grundmann (7), décomposition du benzoyldiazométhane; 3° selon notre méthode (1); et nous n'avons retrouvé en aucun cas, le produit fondant à 292°, décrit par Paal et Schulze, comme tribenzoylcyclopropane-trans.

Il était logique de supposer que l'action du benzoylméthylène triphénylphosphorane (I) sur le bromure de phénacyle, conduite en présence de dibenzoyléthylène-cis, devait accroître le rendement en tribenzoylcyclopropane, phénomène déjà observé par nous au cours de la décomposition thermique du benzoyldiazométhane.

En réalité, il n'en est rien. Le rendement en produit cyclopropanique reste invariablement de l'ordre de 7 % mais la totalité du dibenzoyléthylène-cis est convertie en son isomère-trans alors inactif quels que soient la température de la réaction (20-100°) et le solvant (benzène-dioxane). Nous avons donc cherché à mettre en évidence le facteur responsable de cette isomérisation. Nous avons traité le dibenzoyléthylène-cis séparément par tous les composants du mélange réactionnel à savoir; les solvants, la phosphobétaïne (I), le bromure de phénacyle, l'oxyde de la triphénylphosphine dont la présence, en faible quantité (probablement provenant de la réaction de Wittig) a pu être mise en évidence, et enfin le bromure de triphénylphénacylphosphonium (II). Ce dernier composé est l'unique responsable de la cis-trans conversion. Cette isomérisation est d'ailleurs catalysée par d'autres bromures de phosphonium, et même dans les solvants dans lesquels ces bromures sont pratiquement insolubles (benzène.) Dans ce cas la cis-trans conversion est seulement plus lente mais demeure irréversible.

L'utilisation d'un accepteur de cétocarbènes à double liaison-cis inconvertible tel que l'acénaphthylène (8) a été aussi vouée à l'échec. Si l'on opère en présence de ce carbure, dans les solvants habituels, il demeure inchangé et ne perturbe guère la marche de la réaction. Si, par contre, il est utilisé comme solvant à 115-120° il se transforme avec un rendement de 20 % en un carbure jaune fondant à 273° que nous avons pu identifier avec le biacènenaphthylidène :



obtenu par Dziewonski et ses collaborateurs en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acénaphthylène dans l'acide acétique (8). A côté du biacénaphthylidène nous avons trouvé des polyacènes fondant au-dessus de 300°.

Ceci nous laisse peu d'espoir d'utiliser la méthode pour la synthèse, avec un bon rendement, de composés cyclopropaniques car le bromure de phosphonium dont l'importance croît au cours de la réaction, isomérise le carbénophile formé ou additionné au milieu, le rendant inerte.

Le mécanisme de cette cis-trans conversion catalytique et le champ de son application feront l'objet de nouvelles études.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) M. Siemiatycki et H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3489.
(2) F. Ramirez et S. Derschowitz, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 41.
(3) C. Paal et H. Schulze, *Ber. der deutsch Chem. ges.*, 36, 1903, p. 2429.
(4) J. N. Shoolery, *Svensk Kemisk Tidskrift*, 69, 1957, p. 192.
(5) L'identification de notre produit a été effectuée bénévolement par J. N. Shoolery.
(6) H. Strzelecka et M. Simalty-Siemiatycki, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3821.
(7) C. Grundmann, *Ann. Chem.*, 536, 1960, p. 3489.
(8) J. Dolinski et K. Dziewonski, *Ber. der deutsch Chem. ges.*, 48, 1915, p. 1917; K. Dziewonski et T. Litynski, *Ber.*, 58, 1925, p. 2539.

(*Laboratoire de Chimie organique, I, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydrogénation par les radicaux libres de certains terpènes azulénogènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont utilisé les radicaux libres produits à partir de disulfures aromatiques, comme agents déshydrogénants de certains terpènes azulénogènes; en particulier de l'aromadendrène, du guaïol et de l'α-gurjunène.

Dans une Note précédente [1] les auteurs ont étudié la déshydrogénation de quelques sesquiterpènes par le disulfure de phényle.

Le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer de la manière suivante [2] :



En présence d'un donneur d'hydrogène le radical libre thiyl se réduit en thiol correspondant.

Nous avons utilisé comme agents de déshydrogénation les disulfures suivants :

le disulfure de paratolyle;

le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle;

le 2.2'-diéthyle-disulfure de phényle.

Nous avons préparé ces disulfures de la façon suivante : d'abord préparation du thiol, puis oxydation de ce dernier en disulfure.

L'amine de départ : (paratoluidine, métaxylidine asymétrique, et orthoéthyle-aniline) est diazotée en suivant la méthode habituelle; puis le sel de diazonium est condensé sur le xanthogénate de potassium, on hydrolyse ensuite à la potasse alcoolique, et, après neutralisation à l'acide sulfurique, on sépare le thiol par extraction à l'éther.

Après élimination de l'éther on procède à une distillation fractionnée sous vide.

Nous avons ainsi obtenu :

Le parathiocrésol. Point d'ébullition, lit. : $É_{10,5}$ 71-72°C, trouvé : $É_{15}$ 77-78°C. Point de fusion, lit. : 42-43°C, trouvé F 43°C.

Analyse : C_7H_8S, calculé %, C 67,74; H 6,45; S 25,80; trouvé %, C 67,63; H 6,44; S 25,82.

Le 2.4-diméthyle-thiophénol. Point d'ébullition, lit. : $É_{760}$ 207-208°C, trouvé $É_{13}$ 90-91°C.

Analyse : $C_8H_{10}S$, calculé %, C 69,49; H 7,24; S 23,26; trouvé %, C 69,39; H 7,23; S 23,19.

L'orthoéthyle-thiophénol. Point d'ébullition : $É_{13}$ 92-93°C.

Analyse : $C_8H_{10}S$, calculé %, C 69,49; H 7,24; S 23,26; trouvé %, C 69,44; H 7,22; S 23,18.

Pour passer au disulfure, il suffit d'oxyder le thiol en solution dans le tétrachlorure de carbone par le brome [3]. On élimine le solvant, on distille et on rectifie sous vide, sauf pour le cas du disulfure de paratolyle, qui est séparé et purifié par cristallisation dans l'alcool.

Nous avons ainsi obtenu :

Le disulfure de paratolyle. Point de fusion, lit. : F 46-48°C, trouvé : F 48-49°C.

Analyse : $C_{14}H_{14}S_2$, calculé %, C 68,29; H 5,69; S 26,01; trouvé %, C 68,14; H 5,68; S 25,92.

Le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle. Point d'ébullition : $É_{3,5}$ 170-172°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}S_2$, calculé %, C 70,07; H 6,57; S 23,35; trouvé %, C 69,92; H 6,54; S 23,53.

Le 2.2'-diéthyle-disulfure de phényle. Point d'ébullition : $É_2$ 147-149°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}S_2$, calculé %, C 70,07; H 6,57; S 23,35; trouvé %, C 69,94; H 6,55; S 23,54.

La méthode générale de déshydrogénation est la suivante : le mélange en proportions équimoléculaires de disulfure et de sesquiterpène est porté à 250-280°C pendant 8 à 12 h. Après élimination par distillation fractionnée sous vide du thiol formé au cours de la réaction de déshydrogénation; le mélange restant composé de : disulfure qui n'a pas été décomposé, de sesquiterpène non déshydrogéné, et, d'azulène formé est mis en solution dans du toluène anhydre.

On réduit le disulfure en mercaptide de sodium, en faisant réagir la solution toluénique sur du sodium divisé dans du toluène anhydre; puis on porte au reflux pendant 3 h.

(Le disulfure est réduit, afin d'éviter la formation d'un mélange azéotropique complexe au cours de la distillation.)

Le mercaptide de sodium est séparé par essorage, le toluène est éliminé par distillation; le résidu est ensuite soumis à une distillation fractionnée suivie d'une rectification sous vide.

Les rendements en S-guaïzulène sont en général faibles.

Dans ces conditions nous avons déshydrogéné : l'aromadendrène, l'α-gurjunène, et le guaïol.

Le S-guaïazulène est caractérisé par un spectre ultraviolet dans le cyclohexane.

Lit [4] : 367, 349, 336, 305, 289, 284 et 245 mμ;

Trouvé : 367, 350, 336, 304, 289, 284 et 244,5 mμ.

Nous avons utilisé une deuxième méthode pour produire des radicaux libres; sous l'influence de rayons ultraviolets, les disulfures se décomposent photochimiquement de la façon suivante [5] :



$$\mathrm{Ar{-}S{-}S{-}Ar} \xrightarrow{h\nu} 2\,\mathrm{ArS{-}}.$$

En présence d'un donneur d'hydrogène le radical thiyl se réduit en thiol correspondant.

Le mode opératoire employé est le suivant :

Le mélange en quantités équimoléculaires de sesquiterpène et de disulfure est mis en solution dans du toluène anhydre, puis est soumis pendant 80 h environ à l'irradiation, d'une source de lumière ultraviolette, à la température d'ébullition de la solution. A la fin de cette opération, le toluène est éliminé par distillation, et l'on sépare l'azulène formé au cours de cette réaction photochimique, en suivant les indications précédemment décrites.

Nous avons ainsi déshydrogéné en S-guaïazulène : l'α-gurjunène, le guaïol, et, l'aromadendrène en utilisant successivement les disulfures suivants :

le disulfure de phényle ([4]);

le disulfure de paratolyle;

le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle.

Les rendements en thiols et en azulènes sont plus faibles que ceux que nous avons observés, en utilisant la méthode de production de radicaux libres par voie thermique.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-P. MORIZUR et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2043.

(2) A. SCHÖNBERG, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 889.

(3) VAN HOVE, *Acad. Roy. Belgique*, 13, 1927, p. 206.

(4) B. SUSZ, Y. NAVES et C. COLLAUD, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1375.

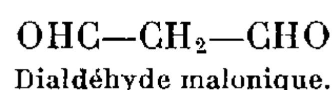
(5) Y. S. CHAAFSMA, A. F. BICKEL et E. C. KOOYMAN, *Tetrahedron*, 10, juillet 1960, p. 76.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

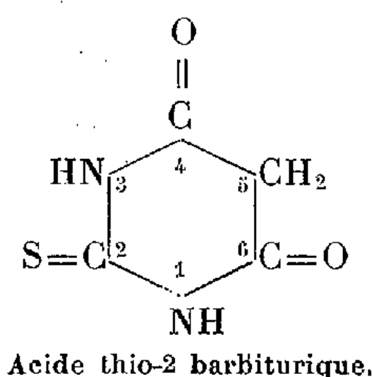
CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction entre le dialdéhyde malonique et l'acide thiobarbiturique aux hétérosides à désoxyoses.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Guy Devaux**, transmise par M. René Fabre.

L'acide thio-2 barbiturique se condense avec le dialdéhyde malonique issu de l'oxydation periodique des désoxyoses. La réaction colorée est applicable aux hétérosides à digitoxose, tandis que les désoxy-2 méthoxy-3 méthyl-5 pentoses ne la donnent pas.

L'oxydation periodique des désoxy-2 oses conduit au dialdéhyde malonique ou propanedial-1.3, capable de réagir avec l'acide thio-2 barbiturique, dont les hydrogènes en 5 sont extrêmement mobiles par suite du voisinage des deux carbonyles, pour donner un composé fortement coloré en rouge (λ_{max} = 530-532 mμ).



Dialdéhyde malonique.



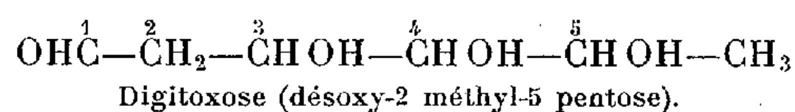
Acide thio-2 barbiturique.

Waravdekar et Saslaw (²) ont appliqué cette réaction au dosage du désoxyribose et de différents désoxyoses. Nous nous sommes proposé de l'étendre aux hétérosides de quelques désoxyoses, doués d'une activité cardiotonique et utilisés de ce fait en thérapeutique, recherchant plus particulièrement l'influence possible des substituants de la chaîne glucidique, en vue d'en tirer éventuellement des conséquences analytiques.

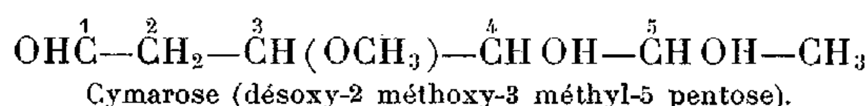
Composés étudiés. — Nous avons étudié :

1° Le digitoxose et les hétérosides qui le renferment : digitoxoside (digitaline Nativelle), digoxoside, acétyldigitoxoside, lanata-hétéroside C. Dans tous les cas la copule glucidique est constituée par trois digitoxoses, dont l'un, celui qui se trouve en bout de chaîne, est acétylé sur l'une des fonctions alcool pour les deux derniers hétérosides.

2° Le cymarose et le K-strophantoside, dont il constitue la partie sucrée, ainsi que la nériifolioside et le thévétoside, contenant respectivement l'oléandrose et le thévétose, isomères du cymarose.



Digitoxose (désoxy-2 méthyl-5 pentose).



Cymarose (désoxy-2 méthoxy-3 méthyl-5 pentose).

Technique de la réaction. — Nous avons adopté les conditions opératoires de Waravdekar et Saslaw (²), en les modifiant légèrement : pour remédier au trouble observé parfois au cours du chauffage, rendant impossible toute

détermination spectrophotométrique, il est nécessaire d'ajouter de l'acétone. Nous avons constaté de plus l'obligation d'opérer en milieu hydroalcoolique de composition constante; pour une même quantité de digitoxoside et toutes choses égales d'ailleurs, la densité optique double lorsque le titre alcoolique passe de 80 à 15°.

Voici comment il convient d'opérer : 3,5 ml d'une solution contenant moins de 20 μg d'hétéroside sont traités par 0,5 ml d'acide periodique 0,025 N dans H_2SO_4 0,1 N. Au bout d'un temps variable suivant les essais, l'oxydation est arrêtée par addition d'une solution d'arsénite de sodium à 2 % dans HCl 0,5 N. 2 ml du mélange sont additionnés de 2 ml d'une solution aqueuse d'acide thiobarbiturique à 0,6 % ajustée à pH 2. Après chauffage de 20 mn au bain-marie bouillant, on refroidit, complète à 5 ml avec de l'acétone et lit à 532 mμ sous une épaisseur de 1 cm; un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions avec 2 ml d'eau distillée.

Résultats. — 1° *Digitoxose et hétérosides à digitoxose.* — L'oxydation du digitoxose est très rapide; elle est totale au bout de 10 mn à la température ordinaire. L'intensité de la teinte reste inchangée après 20 h (nous ne sommes pas allés au-delà, le dialdéhyde malonique risquant être lui-même oxydé) [1].

La libération de dialdéhyde malonique par oxydation periodique du digitoxoside est progressive et relativement lente. Nous n'avons jamais obtenu une intensité de teinte correspondant aux trois molécules de digitoxose.

2° *Hétérosides initiaux de la digitale laineuse.* — Il s'agit d'hétérosides acétylés sur la molécule terminale de digitoxose. Une oxydation de courte durée (10 mn) ne conduit à aucune coloration. La réaction devient positive après hydrolyse alcaline de l'hétéroside ou après 20 h de contact avec l'acide periodique.

Nous pouvons admettre en conséquence :

a. que le groupe acétyle est fixé sur le carbone 3 du digitoxose;

b. que l'acide periodique oxyde d'abord la molécule de digitoxose terminale, puis, successivement, les molécules libérées par hydrolyse du triholoside lié à l'aglucone.

La formation du dialdéhyde malonique à partir du digitoxose nécessite en effet la liberté de la fonction pseudo-aldéhyde et de la fonction alcool secondaire en 3 du digitoxose. La présence d'un groupe acétyle protège la molécule contre l'oxydation.

3° *Cymarose et ses isomères et hétérosides correspondants.* — Le cymarose, le K-strophantoside, le nériifolioside et le thevétoside ne donnent qu'une très faible coloration, même après oxydation de 20 h. Il semble logique de l'attribuer à des impuretés et de considérer que le blocage de l'hydroxyle en 3 par le groupe méthyle s'oppose à la réaction.

Conclusion. — La réaction de condensation entre le dialdéhyde malonique et l'acide thio-2 barbiturique permet de caractériser le digitoxose

et ses hétérosides et de les différencier du cymarose, de ses isomères et de leurs hétérosides, pour lesquels elle est négative. Elle présente donc un avantage sur les réactions classiques des hétérosides cardiotoniques, positives quel que soit le désoxyose.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. Fleury, J. Courtois, W. C. Hamman et L. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22, 1955, p. 1290 et 1307.

(2) S. Waravdekar et L. D. Saslaw, *Bioch. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 41; *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1945.

(*Laboratoire de Chimie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.)

MINÉRALOGIE. — *Essai de datage de minéraux d'uranium de formation récente par autoradiographie.* Note (*) de M. **Francis Chantret**, présentée par M. Jean Wyart.

Étude de la fonction $k = f(t)$, rapport de la teneur en uranium apparente obtenue par autoradiographie, à celle, réelle, obtenue par voie chimique.

Le principe de ce datage consiste à comparer la concentration en uranium apparente C'_u obtenue par autoradiographie à celle C_u, réelle, obtenue par voie chimique. On détermine ainsi une fonction

$$k = \frac{C'_u(t)}{C_u} = f(t) \leqq 1.$$

On suppose que la formation du minéral s'est accomplie en un temps très court, négligeable, et à partir des seuls éléments U I, U II et Ac U.

On sait que le groupe U I → U X_1 → U X_2 → U II se remet rapidement en équilibre, alors que l'accumulation du groupe ionium → Ra → Ru →..., est très lente. De même, l'accumulation du groupe protactinium → Ac → Ra A →..., est assez lente ([1]).

Construisons sur un même graphique les courbes d'activité croissante de l'ionium, du radium et du protactinium.

Au temps t, on définit ainsi :

$$\left.\begin{array}{lll} x, & \text{activité de l'ionium} & \text{avec } 0 \leqq x \leqq 1 \\ y, & \quad \text{»} \quad \text{du radium} & \quad \text{»} \quad 0 \leqq y \leqq 1 \end{array}\right\} y < x;$$

z, » du protactinium » $0 \leqq z \leqq 1$.

En première approximation, on a :

$$k = \frac{2 + x + 5y}{8} + \frac{4}{100}\left(\frac{1 + 6z}{7}\right).$$

Mais les particules α, d'énergie différente suivant l'élément, ont des parcours différents dans l'émulsion nucléaire, ce dont il faut tenir compte. Calculons alors le nombre N de particules α émises par centimètre carré et par seconde; il vient ([2])

$$N = AC_u[5,22 + 2,82\,x + 20,89\,y + 0,04\,(2,66 + 27,84\,z)],$$

où A est une constante pour un minéral donné.

Mais si l'on applique la formule établie pour l'équilibre, on a

$$N = AC'_u.30,15.$$

Or, par définition $k = C'_u/C_u$, d'où

$$k = \frac{5,22 + 2,82x + 20,89y + 0,04\,(2,66 + 27,84z)}{30,15}.$$

On peut alors construire la courbe $k = f(t)$ dont le tableau suivant donne quelques points

t (10[4] ans)...	0.	2.	4.	6.	10.	17.	25.	35.	50.
k.......	0,177	0,294	0,415	0,506	0,651	0,812	0,926	0,957	0,988

On voit que la précision reste bonne jusqu'à 250 000 ans. Cette méthode s'applique surtout aux minéraux supergènes, généralement récents. L'échantillon est réduit en poudre très fine; deux pastilles d'un diamètre de 5 mm sont réalisées à l'aide d'une presse donnant 500 kg/cm², l'une est le minéral pur, l'autre son mélange avec 50 % de silice, ceci pour la détermination du coefficient d'absorption du minéral dans les mêmes conditions d'expérience ([3]). Si l'on attend 30 jours après leur fabrication pour mettre ces pastilles à la pose, le radon, en partie déplacé au broyage, se remet pratiquement en équilibre avec le radium.

L'émulsion employée est du type Ilford C_2, 50 μ. On détermine un temps de pose de façon à pouvoir compter plusieurs milliers de trajectoires.

Une série de minéraux est actuellement à l'étude. Un de ces échantillons (autunite Mur central — Bois Noirs) a donné un âge de 34 000 ± 3 000 ans en bonne concordance avec celui obtenu par dosage radiométrique de l'ionium après séparation chimique; les conditions de gisement particulières de cet échantillon nous permettraient de maintenir nos hypothèses de départ sur sa formation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) I. JOLIOT-CURIE, *Les radioéléments naturels*, Paris, 1946; R. COULOMB, *Contribution à la Géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs* (*Thèse*, Paris, 1959).

([2]) H. YAGODA, *Radioactive measurement with nuclear emulsions*, London-New-York, 1949; R. COPPENS, *Étude de la radioactivité de quelques roches par l'émulsion photographique* (*Thèse*, Paris, 1949).

([3]) G. VERNOIS et R. COPPENS, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1974.

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Les deux horizons miocènes dans les poudingues marins de Roquebrune (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Georges Iaworsky**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Il y a un an j'ai publié en collaboration avec M. Curti (1960) ([1]) la première liste de la faune des poudingues de Roquebrune. La présence des espèces miocènes des pectinidés *Chlamys gentoni* Font, *Chlamys submalvinæ* Blanck, *Chlamys nodosiformis* (de Serres) Pusch. m'ont obligé de poser la question si l'attribution de ces poudingues au Pliocène supérieur (P′, carte géologique, feuille de Nice) était correcte et s'ils n'étaient en réalité d'âge miocène.

La découverte dans cette formation détritique de coquilles ou de fragment suffisamment bien conservés pour permettre une détermination spécifique de :

1. *Chlamys albina* v. Tepp, valve droite;
2. *Chlamys ziziniæ* Blanck, *variété Joleaudi* Chât., un sommet de valve gauche;
3. *Chlamys malvinæ* Dubois, une valve;
4. *Macrochlamys regularior* Sacco, une variété de *Chlamys Holgeri* Gein., une valve gauche bien conservée;
5. *Chlamys calaritana* Men., un fragment (détermination D. Mongin);
6. *Ostrea digitalina du Bois*, un fragment (détermination G. Lecointre)

a levé le doute et confirmé l'âge miocène de ces poudingues. La conservation en bon état de coquilles aussi fragiles que celles de *Chlamys Gentoni* de *Chlamys scabrella* Lam. de *Chlamys bollenensis* Mayer-Eymar (ces deux dernières miocènes et pliocènes) et l'absence d'espèces purement pliocènes permettent de rejeter l'hypothèse d'un remaniement au Pliocène d'une formation antérieure.

D'autre part, la présence au point le plus haut du conglomérat, à l'altitude de 480 m au champ de tir de la Coupière, de fragments de nombreux pectinidés, d'un sommet de *Spondylus crassicostatus* Lmk. et de foraminifères ([2]) rejette l'hypothèse de leur formation même partiellement deltaïque.

Si la présence de gros blocs de calcaires jurassiques non roulés à la base du conglomérat, moulés par lui, visibles le long de la coupe de la Coupière ([3]) atteste le voisinage immédiat des falaises; les galets roulés dont la nature pétrographique a été étudiée par J. Bourcart (1960) ([4]) et où abondent les roches métamorphiques (serpentine plus rare) et quartz de filon ont dû être apportés de loin par des courants marins très forts.

Je crois qu'il faut distinguer dans ce conglomérat deux horizons d'âge différent : 1° supérieur, la grande masse de conglomérat faite de galets de toute taille à passées sableuses (pendage Nord-Est - Sud-Est de 15 à 20°) qui contient la faune ci-dessus indiquée, puissant de plus de 100 m,

dans le vallon de Romengao et 2° inférieur, grès massif, épais, visible sur une vingtaine de mètres et qui descend sous le niveau de la mer, aux minces lits quasi horizontaux de galets, de même nature que ceux du poudingue mais plus petits, de coquilles d'*Ostrea*, de pectinidés, etc. Le contact de deux formations en légère discordance est visible à Cabbé à 1 à 2 m au-dessus du niveau de la mer.

Dans un lambeau de ces grès à l'Est de la pointe de la Vieille, au bord de la mer, au-dessous de l'entrée du nouveau tunnel de la S. N. C. F. j'ai recueilli des fragments de *Chlamys præscabriuscula* Font (détermination G. Demarcq) et de *Chlamys Tournali* de Serres. Leur âge donc doit être reculé à la fin du Burdigalien, début d'Helvétien.

Les travaux dans ce tunnel ont montré au-dessus de ces grès, des grès marneux et des marnes analogues à ceux de faciès Schlier de l'Helvétien à Vence. M. Feugueur y a recueilli *Chlamys Albina* v. Tepp. et dans la carote d'un sondage qui a traversé ces formations il a recueilli une riche microfaune miocène déterminée par M[me] Le Calvez (1961) ([5]).

Suivant de près les travaux du creusement du tunnel j'ai vu des marnes noires albiennes redressées chevauchant les grès et marnes helvétiennes restées quasi horizontales, et par-dessus des conglomérats de même faciès que ceux de Roquebrune avec des gros blocs du Jurassique non roulés à leur base, comme nous l'avons vu à la Coupière, et qui doivent leur être assimilés. Remarquons que cet horizon supérieur contient des galets en grès à lit d'*Ostrea* de l'horizon inférieur. Vu leur position stratigraphique et la présence de différentes variétés de *Chlamys latissima* Brocchi, ils doivent appartenir à l'étage supérieur du Vindobonien du stade régressif de la mer miocène (Tortonien ?) et c'est la deuxième phase d'orogenèse alpine au Pontien qui les a redressés à 60° et plus, à la Coupière.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) G. IAWORSKY et M. CURTI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 399; G. IAWORSKY, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 213.

([2]) Déterminés par M[me] Le Calvez : Formes pélagiques : *Globigerina bulloides* d'Orb., *Globigerinoides trilobus* Reuss; *Globigerinoides conglobatus* Brady; *Orbulina bilobata* d'Orb.; *Globorotalia mayeri* Cush. et Ell. Formes benthiques : *Elphidium crispum* (Lin.); *Cibicides pseudoungerianus* Cush.; *Cibicides advenum* (d'Orb.).

([3]) La coupe dressée par G. Iaworsky publiée par J. Bourcart *in* J. BOURCART, *C. R. Somm. géol. Fr.*, 1960, p. 201.

([4]) *Ibid.*, p. 200-202.

([5]) LE CALVEZ et FEUGUEUR, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).

(*Musée d'Antropologie préhistorique de Monaco.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Essai sur la constitution électrique interne de la Terre.* Note (*) de M. **Louis Cagniard**, transmise par M. André Danjon.

Des suggestions plus ou moins neuves sont présentées, qui attribuent un rôle de tout premier plan, dans la mécanique du Globe, à l'ionisation des matériaux profonds, ainsi qu'à la diffusion ionique ou moléculaire.

Les intrusions plutoniques, les éruptions ou extrusions volcaniques n'ont jamais cessé d'introduire dans l'Écorce de nouveaux matériaux provenant du Manteau sous-jacent. Ne serait-ce que pour cette raison, il est bien difficile de demeurer fidèle à la vieille conception d'une Écorce sialique acide et d'un Manteau simique ultra-basique que séparerait une surface de discontinuité *chimique*, identifiée à la discontinuité de Mohorovičič. On se ralliera volontiers aux géophysiciens pour qui la discontinuité n'est pas chimique, mais *physique*. Il s'agirait d'un « changement d'état » caractérisé par une disparition rapide, mais progressive, des structures cristallines. Une différenciation chimique peut d'ailleurs, comme on verra, intervenir subsidiairement. A des profondeurs suffisantes, le Manteau présente l'aspect vitreux. Il est rigide, au sens vulgaire du mot. Il peut rompre, comme en témoignent les foyers sismiques siégeant à plusieurs centaines de kilomètres. La rigidité n'est pourtant pas absolue; elle est tempérée par la plasticité, par cette plasticité qui déjà dans l'Écorce permet le plissement des couches géologiques.

Il est bien connu, d'autre part, que les théories géophysiques de la pesanteur à la surface du Globe exigent absolument la « fluidité séculaire ». On se plaît à comparer cette fluidité séculaire à celle de brais ou de cires. Cependant, le *mécanisme* même de ce fluage diffère radicalement dans les deux cas. Le fluage du brai ou de la cire s'apparente à un écoulement hypervisqueux, celui des matériaux internes à une électrolyse. Nulle part dans le Globe, ne sauraient circuler de véritables courants de convection.

Cette matière vitreuse qui forme le Manteau est ionisée, de plus en plus intensément à mesure qu'avec la profondeur s'accroissent température et pression. Les ions, électrolytiques, sont identiques à ceux qu'on trouverait dans la roche si elle était fondue. Malgré l'ionisation intense, la conductibilité électrique demeure très modeste car les mobilités ioniques, dans une matière très rigide, sont faibles.

Les ions peuvent se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique *vrai*, coulombien ou induit. Mais ils partagent aussi avec les molécules ou groupements de molécules neutres la faculté de *diffuser*. La diffusion intervient automatiquement dès qu'il n'y a pas uniformité, homogénéité, isotropie, dès qu'une constante physique quelconque présente un gradient local. Supposé qu'un seul gradient soit en cause, le sens dans lequel s'opère la diffusion est celui qui tend à réduire le gradient correspondant.

Une « tension » mécanique locale dénote une anisotropie qui tend d'elle-même, plus ou moins rapidement, à faire place à une « pression » hydrostatique. C'est individuellement et pour son propre compte que chaque constituant matériel se trouve sollicité, pas seulement par le champ électrique ni celui de pesanteur, mais aussi par les gradients de pression et de température comme par tous gradients de concentration. Il n'est pas de permanence possible si ces divers gradients ne se contrebalancent pas les uns les autres. L'équilibre hydrostatique que Clairaut exigeait n'est pas suffisant pour qu'il y ait *permanence.* Il ne suffit pas que les surfaces équipotentielles de la pesanteur soient isobares, isothermes, d'égale densité. Elles doivent se caractériser aussi par un même potentiel électrique, une même densité de charge électrique, une même composition, une même structure, une complète identité de la matière. Par contre, la stabilité d'un tel milieu ne requiert plus expressément la non-décroissance de la densité en fonction de la profondeur.

Contrairement à l'opinion courante, c'est près de la surface que *devraient* se trouver les matériaux les plus basiques. Ce n'est qu'à plus grande profondeur, disons vers 100 km au moins pour fixer les idées, que se localiserait le maximum d'acidité. Toutefois, dans l'Écorce et dans les régions supérieures du Manteau, la mobilité des constituants devient extrêmement petite, sinon nulle. Les problèmes statiques de l'Écorce et du Manteau supérieur, sur lesquels j'aurai à revenir, les problèmes de l'isostasie en particulier, sont des problèmes d'équilibres imparfaits ou de faux équilibres.

Uranium et thorium tendent à émigrer vers les profondeurs, ce qui explique accessoirement pourquoi les roches acides sont beaucoup plus radioactives que les basiques. Une faible partie seulement de l'énergie libérée par la radioactivité contribue à entretenir la déperdition de chaleur qu'on constate à la surface du Globe.

Ce serait témérité que de vaticiner à propos de la composition chimique du Manteau inférieur ou du Noyau. La transition du premier au second, à 2 900 km de profondeur, ne correspond qu'à un changement d'état physique, originellement tout au moins. Elle se marque par un accroissement discontinu de la densité et de la *rigidité*, dû à l'affaissement des édifices moléculaires. Des électrons deviennent libres et la conductibilité électrique se trouve alors comparable à celle d'un métal.

Ceux des électrons libérés qui sont expulsés du Noyau forment la face négative externe de la « double couche » électrique dont la présence, sur la frontière commune au Manteau et au Noyau, explique selon moi le Magnétisme terrestre et la propagation paradoxale des ondes sismiques au travers du Noyau (1). Pour qui consent à admettre que l'état physique du Noyau diffère radicalement de celui de la matière qu'on manipule au laboratoire, il n'est pas tellement difficile d'admettre, tout compte fait, les caractères quelque peu fantastiques — au sens littéral du mot — qu'il

a bien fallu se résigner à attribuer à cette double couche pour pouvoir interpréter quantitativement les phénomènes.

Les forces électriques, quand elles ne sont pas négligeables, provoquent dans l'intercouche un excédent de pression. La pression, sensiblement la même des deux côtés de la couche, est maximale en son milieu. Or, dès que se trouvent atteintes les conditions critiques où débute l'écrasement des structures, tout nouvel accroissement de pression libère d'autres électrons, renforce la double couche, accroît dans l'intercouche pression et gradients de pression, libère encore des électrons, et ainsi de suite. De là pourrait résulter une instabilité aboutissant à cette extraordinaire couche de transition, douée d'une hyperconductibilité électrique, dont la matière serait, sous des millions d'atmosphères, dans un état fortement condensé.

La sismologie moderne amène à soupçonner l'existence d'un noyau dans le Noyau, d'une graine, comme l'appelle J. Coulomb. La Graine serait rigide et séparée du Noyau proprement dit par une mince couche de transition, extraordinairement nette à en croire H. Jeffreys. A les supposer bien confirmés, ces résultats ne manqueraient pas d'étayer les idées ici présentées.

Quoi qu'il faille penser en dernier ressort du mécanisme ayant pu engendrer la ou les deux doubles couches, il restera, entre autres, à montrer comment ce modèle du Globe, qu'on dirait volontiers « statique », permet au contraire d'expliquer facilement l'étrange et gigantesque dynamisme que manifeste cette planète.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2053; 252, 1961, p. 148 et 1045.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Rides (Ripple marks) sur les fonds océaniques et courants sous-marins.* Note (*) de M. **Nicolas Oulianoff**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Expériences au laboratoire à l'appui, l'auteur montre que les rides sous-marines à de grandes profondeurs peuvent être produites par des chocs séismiques plutôt que par des courants.

Parmi les problèmes qui préoccupent les sédimentologistes, celui de l'existence des courants sous-marins et de leur capactié de transporter des matériaux meubles soulève un vif intérêt. En effet, les études océanographiques rendent de plus en plus évident le fait que les matériaux meubles terrigènes granulés, donc pas à l'état colloïdal, se retrouvent souvent à des distances de plusieurs centaines, voire même de milliers de kilomètres des rivages continentaux.

Cependant, la technique qui cherche à déceler l'existence des courants qui balayent les fonds océaniques et à mesurer leur vitesse étant compliquée, on ne dispose jusqu'à présent que de rares et sporadiques résultats.

Mais on commence ces derniers temps, à pratiquer couramment la photographie sous-marine en obtenant de nombreuses images provenant de très grandes profondeurs (5 000 m et même davantage). Ces photographies apportent une abondante confirmation de la présence (« présence insolite », Lombard, 1956) (1) de dépôts de sable sur les grands fonds océaniques, ce qui a été déjà constaté par les sondages mécaniques.

J'ai eu déjà précédemment (Oulianoff, 1958, 1959, 1960) (2) à (5) l'occasion d'exprimer mes idées au sujet de ces phénomènes, en attirant l'attention sur le rôle des séismes et des microséismes comme facteur de transport prépondérant comparé à l'activité des courants sous-marins dont la compétence est de beaucoup inférieure à celle nécessaire pour le déplacement des grains de sable fin. En effet, les résultats des mesures de vitesse de courants sous-marins qui ont été effectuées jusqu'à présent (6) varient entre 0 et 17 cm/s, les valeurs approximatives de 4 à 9 cm/s correspondant à la majorité des résultats obtenus. D'après les expériences et les observations sur les cours d'eau, les valeurs inférieures des vitesses capables de mouvoir les grains de sable sont : de 26 cm/s pour déclencher le déplacement des grains ayant un diamètre de 0,4 mm, de 34 cm/s pour les grains de sable dont le diamètre mesure 0,7 mm etc. [W. Bucher, 1919 (7); Twenhofel, 1950 (8)]. Ainsi, les très faibles courants sur les fonds océaniques sont incapables de déplacer les matériaux granulés, même très fins.

Or, les photographies sous-marines montrent fréquemment que la surface des sédiments granulés est, en plus, marquée par l'existence des rides plusieurs fois répétées et parallèles entre elles.

Les rides (ripple marks) qu'on observe facilement sur les plages, dans

les cours d'eau ou en les reproduisant expérimentalement (Tison, 1939) [9], sont de deux espèces : à flancs symétriques ou à flancs asymétriques. Les ripple marks de la première espèce sont produits par les vagues, les cours d'eau construisant les ripple marks de la seconde espèce. L'influence des vagues diminuant avec la profondeur, on estime qu'elle est nulle sous une couche d'eau dépassant 200 m. Donc, ce facteur n'entre plus en ligne de compte dans les grandes profondeurs. Pour beaucoup d'auteurs, il ne reste à considérer alors qu'un seul facteur qui serait capable de réaliser des ripple marks, notamment les courants sous-marins.

Et cette solution, hypothétique pourtant, prend alors un aspect vraiment impératif. En examinant une photo sous-marine sur laquelle sont visibles des ripple marks, on n'hésite pas à conclure à une évidente existence, en ces lieux, du courant sous-marin (B. C. Heezen et al. 1959) [10].

L'infaillibilité d'un tel raisonnement m'a paru inacceptable. Il me semble que le dynamisme des vibrations qui affectent sans interruption la croûte terrestre doit être pris en considération comme facteur éventuel réalisant les ripple marks et, en particulier, dans les conditions du milieu où les facteurs reconnus classiques (vagues et courants) sont pratiquement incapables de produire les manifestations qu'on attend de leur part.

Pour examiner les effets de vibrations sur le matériau meuble, j'ai eu recours à l'expérimentation au laboratoire. J'ai utilisé les vibreurs de trois espèces : électrique, pneumatique et mécanique. Le matériel meuble utilisé formait deux groupes : 1° mélange à granulométrie allant de 0,5 à 7 mm et 2° sable fin homogène à grains de 0,2 mm par diamètre.

Le matériau (sable, gravier fin) placé en couches dans les bassins de diverses dimensions (le plus grand mesurant 80 × 60 × 15 cm) et toujours recouvert d'eau, avait été soumis à des vibrations. Les dispositifs employés permettaient la réalisation de certaines combinaisons imitant les effets des séismes.

Toutes les combinaisons de vibration produisaient des *froissements de la surface des « sédiments »*. Tel est déjà l'effet du dispositif placé contre le fond du récipient, réalisant le vecteur de vibration perpendiculaire à l'horizon.

Mais les champs de véritables ripple marks n'apparaissent que dès l'intervention nette de la vibration horizontale. Deux groupes sont alors à distinguer : 1° vibration horizontale et 2° vibration à vecteur incliné, ce qui revient, par la décomposition, à une réaction simultanée d'une vibration horizontale et d'une vibration verticale.

Le dosage de l'intervention de ces vecteurs est d'une importance évidente pour l'effet final. Mais, en moyenne, la différence des effets est nette :

1° Les chocs « séismiques » dirigés *horizontalement* produisent les ripple marks à *flancs asymétriques* (le résultat moyen d'une expérience s'exprime ainsi : largeur du flanc doux, 1,75 cm; du flanc raide, 1,0 cm. L'intensité des chocs fait varier la largeur des rides).

2° Les chocs « séismiques » à *vecteur incliné* par rapport au fond des « sédiments » réalisent les ripple marks à flancs symétriques.

Ainsi, les expériences démontrent que les *chocs séismiques seraient capables de produire des ripple marks à flancs symétriques, de même qu'à flancs asymétriques*. Or, on attribue, souvent d'une façon très catégorique, la réalisation des ripple marks sur les fonds océaniques à l'activité des courants sous-marins, quoique l'existence même de tels courants, capables de déplacer les sables, appartient au domaine des hypothèses fragiles n'ayant aucune preuve directe à l'appui.

Par contre, les expériences décrites plus haut reproduisent le phénomène comparable aux *chocs séismiques* de *diverses intensités* ébranlant effectivement et fréquemment la croûte terrestre, y compris les fonds marins.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. LOMBARD, *Géologie sédimentaire*, Paris, 1956.

(2) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.

(3) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.

(4) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4410.

(5) N. OULIANOFF, *Compaction, déplacement et grano-classement des sédiments* (*XXIst Session of the Intern. geol. congress.*, Copenhagen, Part X, 1960, p. 54-58).

(6) V. W. Ekman (1953); B. C. Heezen et al. (1959); K. L. Hunkins, M. Ewing, B. C. Heezen et R. J. Menzies (1960); A. S. Laughton (1959); H. W. Menard (1952); V. Romanovsky et Le Floch (1960), H. U. Sverdrup (1954); J. C. Swallow (1957); — et Hamon (1960); — et L. V. Worthington (1957).

(7) W. H. BUCHER, *Amer. J. Sc.*, 47, 1919, p. 149-210 et 241-269.

(8) W. H. TWENHOFEL, *Principles of sedimentation*, 1950, 673 pages.

(9) L. J. TISON, *Soc. Sc. Bruxelles*, Série II, 59, 1939, p. 41.

(10) B. C. HEEZEN, M. THARP et M. EWING, *Geol. Soc. Amer.*, Spec. Pap. 65, 1959.

(*Université de Lausanne, Suisse.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Classification des Dinothéridés d'Europe.* Note (*) de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les Dinothéridés constituent, parmi les Proboscidiens fossiles, un groupe très homogène qui s'est développé du Burdigalien au Pliocène inférieur. Très faciles à distinguer des Mastodontes par leur denture et surtout par la forme de leur symphyse mandibulaire, leur classification présente de sérieuses difficultés. En l'absence de squelettes complets et étant donné la rareté des crânes (il n'en existe qu'un au British Museum Natural History), ce sont les caractères odontologiques qui servent de critères de différenciation spécifique.

En 1936, H. F. Osborn opéra une première sélection systématique parmi les 15 espèces décrites ou signalées depuis la découverte du premier *Dinotherium giganteum* par Kaup en 1899 : il en réduisit le nombre à 6 qu'on peut classer suivant leurs tailles en deux groupes :

A. Petites formes : *D. bavaricum*, *D. cuvieri* et *D. hungaricum*.

B. Grandes formes : *D. giganteum*, *D. levius*, *D. gigantissimum*.

Après avoir revu toutes les pièces conservées dans les divers musées d'Europe encore accessibles, il nous est apparu qu'une nouvelle simplification taxinomique était souhaitable.

A. Petites formes. — *a. Prodinotherium hungaricum* Ehik (1930). — L'intérêt de cette pièce résidait surtout dans le fait qu'elle avait été trouvée en Hongrie dans des terrains présumés aquitaniens. Mais Osborn (1936) a montré que ces fossiles sont associés à *Tr. angustidens* et à d'autres vertébrés certainement burdigaliens.

Les quelques dents recueillies sont analogues à *D. lavaricum* sauf P_4 qui possède un tubercule interne postérieur détaché du tubercule externe correspondant. Mais cette disposition se retrouve sur une prémolaire de Chevilly; elle ne constitue qu'un caractère individuel.

La position des foramens mentonniers paraît être aussi légèrement plus antérieure que chez *D. bavaricum.* Il ne semble pas que ce critère puisse être valablement retenu. Quant aux os du tarse, ils sont trop incomplets pour être utilisés.

Il s'agit en réalité d'une variété locale de *D. bavaricum.*

b. D. bavaricum et *D. cuvieri* : créés à un an d'intervalle par von Meyer (1831) et Kaup (1832), ces deux espèces n'ont, jamais été formellement distinguées par les spécialistes. Seules les dimensions des dents sont un peu plus grandes chez *D. bavaricum.* Dans ces conditions, il faut adopter l'opinion d'E. Gräf et ne conserver qu'une seule espèce *D. bavaricum.* On enregistre cependant une légère augmentation de taille du Burdigalien au Pontien.

B. GRANDES FORMES : *D. levius* et *D. giganteum*. — *a. D. levius* nommé d'abord par Jourdan en 1868 a été décrit par Depéret en 1887 sur des fossiles de La Grive-Saint-Alban, plus grands que *D. bavaricum*, mais plus petits que *D. giganteum*. Un tableau comparatif a été publié par Mayet.

La mâchoire attribuée à un même individu par Jourdan est, en réalité, composite : le maxillaire supérieur appartenait à un adulte encore jeune, alors que la mandibule doit être attribuée à un sujet âgé. De plus, les parties moyenne et antérieure sont entièrement recouvertes de stuc et il est impossible de reconnaître les endroits où l'os est intact. On ne peut donc pas assurer que la partie distale était cylindrique. Quand on étudie d'autres exemplaires (Eppelsheim, Castrillo de Villavega, etc.) on s'aperçoit qu'il y a une assez grande variation dans la coupe de la mandibule et la place des trous mentonniers.

Quant aux dents, elles fournissent, d'après Depéret des indications sans grande importance : le talon de M_3, en particulier, serait typiquement triangulaire. Mais, l'observation d'un grand nombre d'exemplaires montre qu'en fait il y a eu au moins quatre formes de talon. Comme nous l'avons montré pour les Mastodontes le talon ne saurait fonder un caractère spécifique.

Il en est de même pour les défenses dont l'étude est toujours difficile quand elles sont isolées. En fait, les défenses de *D. levius* ne sont pas plus massives que celles de *D. giganteum*, quand on tient compte de l'âge des animaux étudiés.

b. Plus récemment (1957), Mlle I. Gräf a repris les diagnoses des deux espèces à l'aide de critères qu'elle a elle-même fixés :

1° *Critères biométriques*. — Utilisant le rapport entre la largeur du protolophide et du métalophide de P_4, entre la largeur du métalophide et du talon de M_1, et M_2, l'auteur a séparé de nouveau les deux espèces. Pour prendre un seul exemple ce rapport pour P_4 varie de 87,9 à 98,9 % chez *D. giganteum* et de 99,4 à 103,2 % chez *D. levius*.

Nous avons fait d'abord remarquer qu'une étude biométrique ne peut valablement donner des résultats si elle est faite sur une vingtaine de dents. En outre, des mesures faites au 1/10e de millimètre sur des objets de l'ordre du décimètre carré ne présentent qu'une précision illusoire. Et si l'on rapporte ces mesures sur deux axes coordonnés pour tracer les points figuratifs des indices, on obtient un groupement parfaitement homogène dont la zone de plus haute fréquence se situe précisément à la limite des deux espèces.

2° *Critères morphologiques*. — Les dimensions des mandibules attribuées aux deux espèces sont identiques; aucune distinction n'y est possible. En réalité, on possède très peu de mandibules complètes; la plupart ont été reconstituées sur l'unique modèle décrit par Kaup. De plus, il n'y a aucune correspondance entre les dimensions de la mandibule et celles des dents, chaque fois qu'une observation d'ensemble est possible.

L'opinion de Mlle Gräf ne s'impose pas plus que celle de Depéret : seul *D. giganteum* doit être conservé. A l'extrême limite de la variation de taille se placeraient les très grandes dents attribuées à *D. gigantissimum* par Stefanescu, qui ne représente qu'une variété géante de *D. giganteum*.

Conclusion. — 1° Deux espèces doivent être retenues parmi les Dinothéridés européens : *D. bavaricum* et *D. giganteum*. L'une et l'autre admettent une variabilité d'assez grande amplitude quant à la taille des dents.

2° La légitimité d'une distinction entre les deux espèces est confirmée par leur position stratigraphique : *D. bavaricum* débute au Burdigalien (Hongrie, Europe occidentale) et se poursuit jusqu'au Pontien (Allemagne du Sud); *D. giganteum* apparaît au Vindobonien (Europe occidentale, Autriche) et s'éteint au Pliocène inférieur (Allemagne du Sud, Roumanie, Serbie). Une mutation importante intéressant la taille s'est donc produite au Vindobonien, les deux groupes continuant leur développement, indépendamment l'un de l'autre.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la faune de Vertébrés du Crétacé de Iembe (Angola).* Note (*) de M. **Miguel Telles Antunes**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les travaux de cartographie géologique réalisés par les Serviços de Geologia e Minas de Angola ont permis de découvrir plusieurs gisements de Vertébrés fossiles dans les formations littorales de ce territoire.

Un des gisements les plus remarquables, découvert par M. Mascarenhas Neto, géologue des S. G. M. A., se situe dans les falaises côtières de l'Iembe, au Sud de la rivière Onzo (environ 30 km au Sud de la ville de Ambriz). Ces falaises montrent une succession de couches calcaires; des niveaux plus durs et saillants alternent avec des assises marneuses plus tendres. On admet pour la formation de l'Iembe un âge Sénonien, d'après une faune d'Ammonites et d'Oursins provenant des assises les plus basses de la série.

La faune de Vertébrés a été recueillie surtout vers les parties moyenne et supérieure de la falaise; on y a trouvé des restes de Reptiles et de Poissons. Nous remarquerons, parmi les premiers, deux crânes assez complets de Mosasauriens (1) :

Mosasaurus sp.; *Platecarpus* sp.

Nos fouilles dans le gisement de l'Iembe, en septembre 1960, nous ont permis aussi la trouvaille de nombreux restes de Poissons, dont nous présentons la liste provisoire :

Sélaciens :

Fam. Notidanidæ : *Notidanus microdon* Agassiz, 1843;

Fam. Ptychodontidæ : *Ptychodus* sp. I aff. *mortoni* Mantell (*in* Morton, 1842; *Ptychodus* sp. II aff. *mediterraneus* Canavari, 1916.

Fam. Anacoracidæ : *Anacorax* aff. *kaupi* (Agassiz), 1843; *Pseudocorax affinis* (Agassiz), 1843.

Fam. Odontaspidæ : *Scapanorhynchus raphiodon* (Agassiz), 1844.

Fam. Lamnidæ : *Lamna appendiculata* (Agassiz), 1843; *Lamna sulcata* (Geinitz), 1843; *Oxyrhina mantelli* Agassiz, 1843.

Fam. Pristidæ : *Onchosaurus* (*Onchosaurus*) *pharao* (Dames), 1887.

Téléostéens :

Fam. Enchodontidæ : *Enchodus elegans* Dartevelle et Casier, 1949.

La faune de l'Iembe présente quelques formes très rares ou inconnues en Angola et même parfois en Afrique.

Notidanus microdon n'a pas été mentionné par Dartevelle et Casier dans leur Mémoire sur les Poissons fossiles du Bas-Congo et des régions voisines. De même pour *Pseudocorax affinis*, qui était, jusqu'à présent, inconnu en Angola.

Lamna sulcata est une forme connue du Crétacé d'Europe et des États-Unis. Elle semble n'avoir jamais été identifiée en Afrique.

Enfin, la trouvaille des *Ptychodus* mérite une attention spéciale. En effet les Ptychodontes n'étaient pas encore connus en Afrique (²), malgré la richesse de plusieurs gisements (Égypte, Tunisie, Maroc, région Congolaise, etc.); leur absence a été considérée l'une des caractéristiques les plus remarquables des faunes ichthyologiques crétacées du Continent africain.

Les Poissons de l'Iembe comprennent donc des formes communes aux faunes de la région congolaise et de l'Afrique du Nord. Quelques-unes ont même une distribution presque universelle. Mais il faut remarquer aussi qu'il y a des rapports faunistiques certains avec l'Europe et l'Amérique; *Ptychodus* aff. *mortoni* nous présente justement un exemple frappant de ces derniers.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(¹) En étude actuellement.

(²) Mlle J. Signeux a bien voulu nous faciliter l'examen des dents de *Ptychodus* recueillies à Madagascar. M. C. Arambourg nous a accordé toutes les facilités dont nous avons eu besoin.

(*Université de Lisbonne, Portugal.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le cycle du* Taphrina deformans *(Berk.) Tul. et le passage de l'état saprophyte à la vie parasitaire.* Note (*) de M. **Leonardo Caporali**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A la surface des rameaux et entre les écailles des bourgeons de *Prunus persica* L., des formes végétatives de *Taphrina deformans* (Berk.) Tul., persistent au cours des saisons défavorables à la vie parasitaire : elles sont responsables des infections printanières des jeunes pousses et sont identiques à celles obtenues en culture.

Le problème de l'hibernation du *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. a suscité de nombreuses controverses. Pierce ([1]) note que la plupart des rameaux infestés au printemps tombent, mais que quelques-uns d'entre eux, persistant en hiver, peuvent conserver le mycélium hibernant. Les infections printanières, les plus nombreuses, viendraient des spores qui ont hiberné sur l'arbre et qui se répandraient sur les nouveaux bourgeons. De leur côté, Wallace et Whetzel ([2]), Martin ([3]), Fitzpatrick ([4]), Koch ([5]), Mix ([6]), puis Vallean ([7]) admettent que le champignon passe l'hiver à la surface des rameaux et des bourgeons à l'état de spores à parois épaisses ou de conidies capables de germer au printemps suivant, puis de pénétrer dans les jeunes rameaux. Cependant ces formes externes, saprophytiques, conidies et spores, n'ont jamais été observées à la surface de la plante-hôte, et l'existence du mycélium hibernant n'a jamais été démontrée.

Nous avons examiné, aux diverses périodes de l'année, les micro-organismes se trouvant à la surface des rameaux vivants de *Prunus persica* L. attaqués par *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. Les prélèvements effectués en été et durant les premières semaines de l'automne, sur l'écorce des zones tumorisées (*fig.* 1) et sur les écailles des bourgeons voisins, ont révélé la présence de conidies âgées qui bourgeonnent activement (*fig.* 2), mais aussi celle de spores à parois épaisses, entourées de conidies jeunes qu'elles viennent de produire (*fig.* 3). Certaines spores émettent des hyphes courts (*fig.* 4), tandis que d'autres, réunies en amas globuleux (*fig.* 5), ou isolées (*fig.* 6), demeurent inertes.

A côté de ces organes unicellulaires, on distingue aussi des hyphes courts, parfois ramifiés, formés de 3 à 15 articles qui peuvent épaissir leur membrane et évoluer en spores (*fig.* 7, *sp*).

Ces formes végétatives sont identiques à celles observées en culture *in vitro* ([8]). Ainsi les conidies âgées *ca* de la figure 8, parfois bourgeonnantes, prélevées sur une culture de 15 jours, sont tout à fait comparables à celles observées sur la plante (*fig.* 2); les conidies jeunes (*fig.* 8, *cj*) de la même culture ressemblent à celles nées de spores ou d'autres conidies (*fig.* 2 et 3). De même, les spores à paroi épaisse observées en culture (*fig.* 9) sont identiques aux spores vivant sur les rameaux (*fig.* 5 et 6). Sur les parties des rameaux de plus en plus éloignées des zones tumorisées et sur des rameaux sains, les spores et les conidies sont très rares.

Dans les prélèvements effectués durant les mois de janvier et de février, nous n'avons pas observé de conidies vivantes. Par contre, à la surface des tumeurs corticales encore vivantes au cours de l'hiver (*fig.* 10), et qui de ce fait ne sont pas infestées par des saprophytes, et sur les écailles des bourgeons voisins, nous avons noté des gros amas de spores à paroi épaisse (*fig.* 11) souvent reliées en chaînettes (*fig.* 12). Pour identifier avec plus de certitude le *Taphrina deformans*, nous avons placé les spores prélevées sur les parties tumorisées entre lame et lamelle dans de l'eau de source, durant 12 h. Ces spores ont germé (*fig.* 13) et ont produit de nombreuses conidies bourgeonnantes (*fig.* 14) semblables, soit à celles observées à la surface de la plante durant l'été (*fig.* 2 et 3), soit à celles obtenues en culture (*fig.* 8).

Les spores à paroi épaisse, déjà décrites dans les cultures âgées, sont donc la forme d'hibernation du Taphrina deformans *sur les rameaux de* Prunus persica.

Sur des coupes de rameaux et de bourgeons prélevés en hiver, nous avons étudié la localisation des spores. Ces spores se situent dans les replis corticaux formés par les tumeurs anciennes (*fig.* 15) ou entre les écailles des bourgeons (*fig.* 16 *a*, flèches, et 16 *b*). Ces organes placés sur un milieu de culture approprié permettent d'obtenir des colonies de *Taphrina deformans* ([8]).

Sur des coupes de jeunes pousses printanières, nous avons à nouveau observé sur l'épiderme, des spores à paroi épaisse (*fig.* 17). Ces spores produisent en germant de nouvelles conidies (*fig.* 18) qui se répandent sur les pousses en cours de développement. En s'insinuant entre les jeunes feuilles, les conidies atteignent souvent le point végétatif (*fig.* 19 *a*, flèche, et 19 *b*); elles produisent parfois des hyphes (*fig.* 19 *b* et 20) qui rampent à la surface de l'épiderme de la tige ou des feuilles jeunes (*fig.* 21 *a*). Ces hyphes pénètrent en s'insinuant entre les cellules de l'épiderme à fine cuticule (*fig.* 21 *b*) ou s'introduisent à la faveur d'un stomate en cours de formation (*fig.* 21 *c*). L'hyphe de pénétration, encore saprophyte, dégénère (*fig.* 22, *hp*) après avoir produit un mycélium intercellulaire parasite (*fig.* 22 *a*, *b*, *c*).

Ces observations rendent compte du cycle annuel du *Taphrina deformans*.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) N. B. PIERCE, *U. S. Dept. Agr. Div. Veg. Phys. and Path. Bul.*, 20, 1900, p. 11-204.
([2]) E. WALLACE et H. H. WHETZEL, *Cornell Agr. Exp. Stat. Bull.*, 276, 1910, p. 155-178.
([3]) E. M. MARTIN, *Phytopath.*, 15, 1925, p. 67-76.
([4]) R. E. FITZPATRICK, *Sc. Agr.*, 14, 1934, p. 305-326.
([5]) L. W. KOCH, *Canad. J. Res.*, 11, 1934, p. 190-206.
([6]) A. J. MIX, *Phytopath.*, 25, 1935, p. 41-66.
([7]) W. D. VALLEAN, *Plant Dis. Rep.*, 24, 1940, p. 354.
([8]) L. CAPORALI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 441.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Rameau de *Prunus persica* montrant, à sa base, au mois d'octobre, une tumeur corticale vivante *t*.

Fig. 2 à 7. — Micro-organismes vivant sur le rameau de la figure 1 (*voir* texte) (G × 500).

Fig. 2. — Conidie âgée et bourgeonnante.

Fig. 3. — Spores à paroi épaisse produisant des conidies jeunes.

Fig. 4. — Spore formant un hyphe court.

Fig. 5 et 6. — Spores inertes (*voir* texte).

Fig. 7. — Hyphes dont les articles évoluent en spore, *sp*.

Fig. 8 et 9. — Éléments observés en culture (G × 500).

Fig. 8. — Conidies jeunes *cj*, et âgées *ca*.

Fig. 9. — Spores.

Fig. 10. — Rameau de *Prunus persica* montrant, en janvier, deux zones tumorisées *t*.

Fig. 11. — Amas de spores à paroi épaisse (G × 500).

Fig. 12. — Spores réunies en chaînette (G × 500).

Fig. 13. — Groupe de spores dont l'une émet deux jeunes conidies, après un séjour de 12 h à l'humidité (G × 500).

Fig. 14. — Conidies nées des spores (*voir* texte) (G × 500).

Fig. 15. — Chaînette de spores à la surface d'une tumeur ancienne (Regaud-hématoxyline) (G × 500).

Fig. 16, *a* (Regaud-hématoxyline, G × 50). — Coupe longitudinale d'un bourgeon végétatif de *Prunus persica* prélevé en janvier et dont les écailles abritent des spores de *Taphrina deformans* (flèches); un détail de ces spores (flèche supérieure) est donné en *b* (G × 500).

Fig. 17. — Spore située sur l'épiderme d'un jeune rameau en cours d'élongation au début du mois de mai (Brachet) (G × 500).

Fig. 18 à 22 (Regaud-hématoxyline) :

Fig. 18 : Groupe de conidies se multipliant activement au printemps à l'aisselle d'une jeune feuille (G × 500).

Fig. 19, *a* : Section longitudinale d'un bourgeon végétatif de *Prunus persica* prélevé au mois de mai, montrant un groupe de conidies au-dessus de l'apex (flèche) (G × 125);

b : Conidies grossies (G × 500) dont l'une produit un hyphe.

Fig. 20. — Groupe de conidies dont l'une produit un hyphe à la surface d'un rameau au printemps (G × 500).

Fig. 21, *a* : Réseau d'hyphes rencontrant l'épiderme inférieur d'une jeune feuille (G × 500);

b : Pénétration cunéiforme d'un hyphe entre deux cellules épidermiques (G × 500);

c : Pénétration dans l'ostiole d'un stomate en cours de différenciation; *cs*, cellules stomatiques entre lesquelles se trouve l'ostiole (G × 1050).

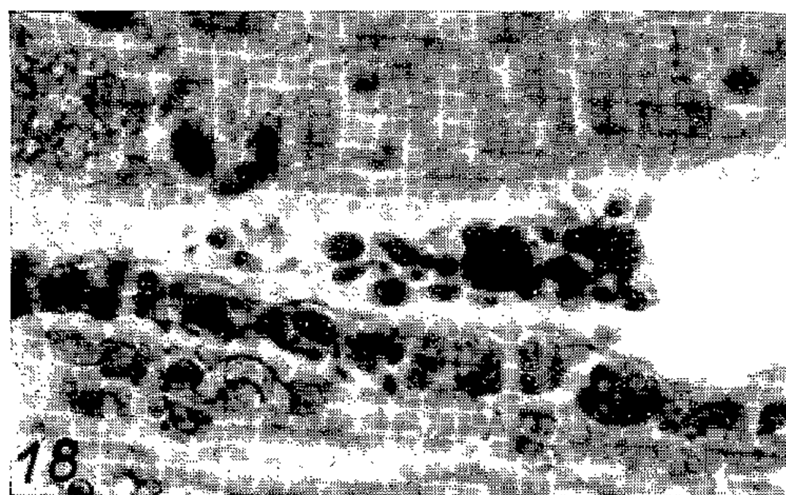
Fig. 22, *a* : Propagation sous-épidermique (flèches) du mycélium dans une coupe transversale de jeune tige; hyphe de pénétration, *hp*, saprophyte et dégénérescent; mycélium parasite vivant, *mv* (G × 500) et flèches;

b : Section voisine montrant la trace suivie par le mycélium sous-épidermique (flèches) (G × 500);

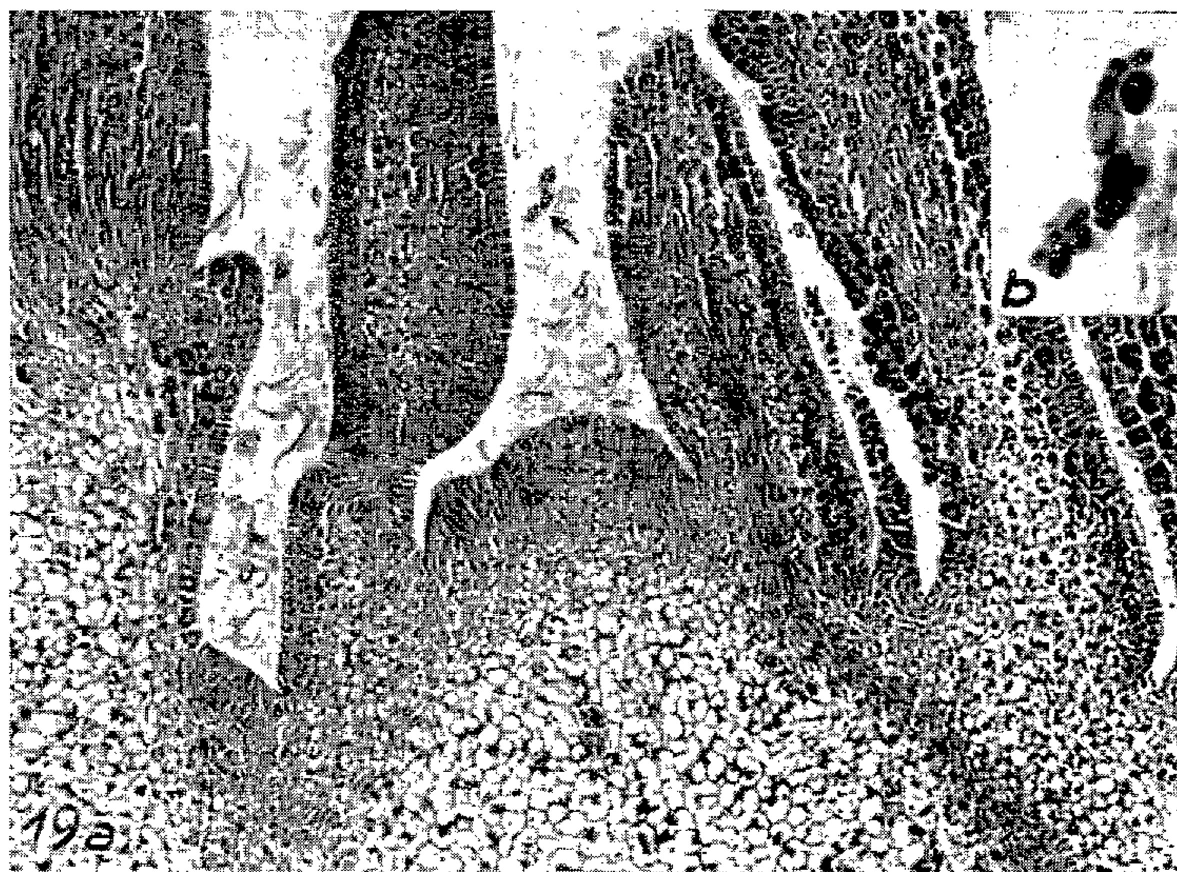
c : Détail de la figure 22 *a* : rapports entre l'hyphe de pénétration, *hp*, et le mycélium vivant, *mv* (G × 1050).

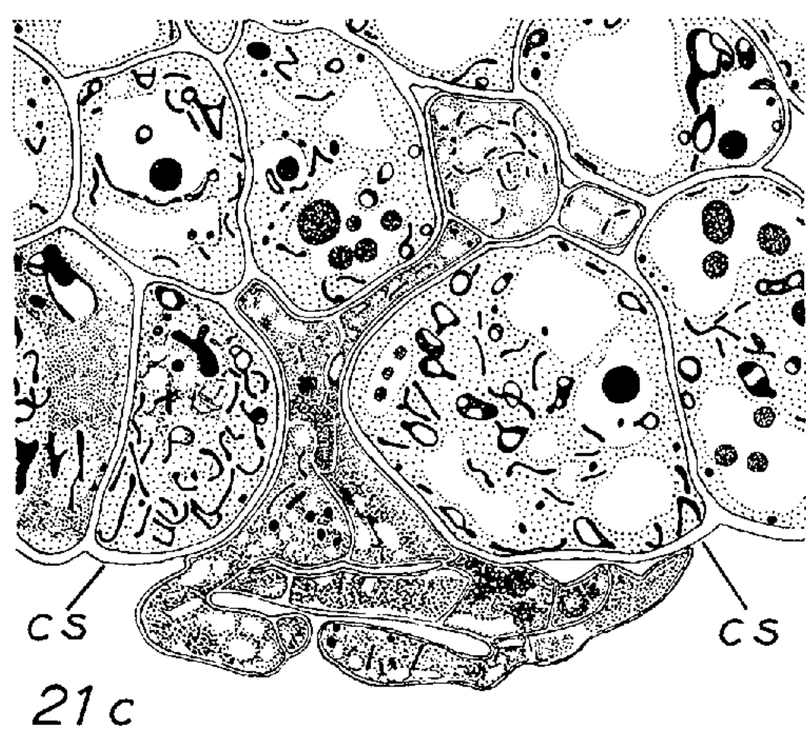
PLANCHE I.



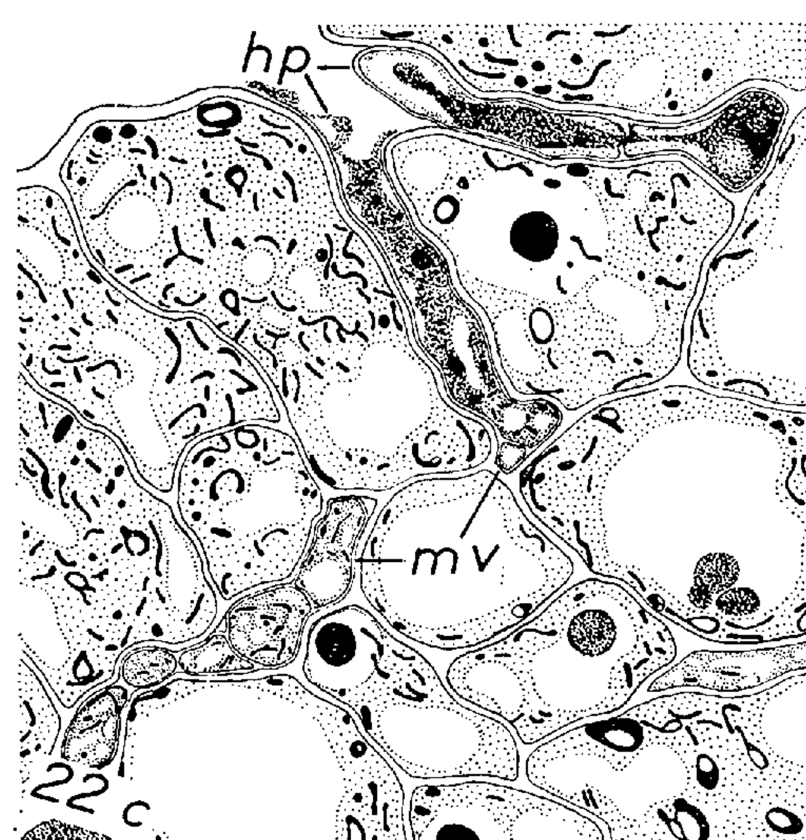

18

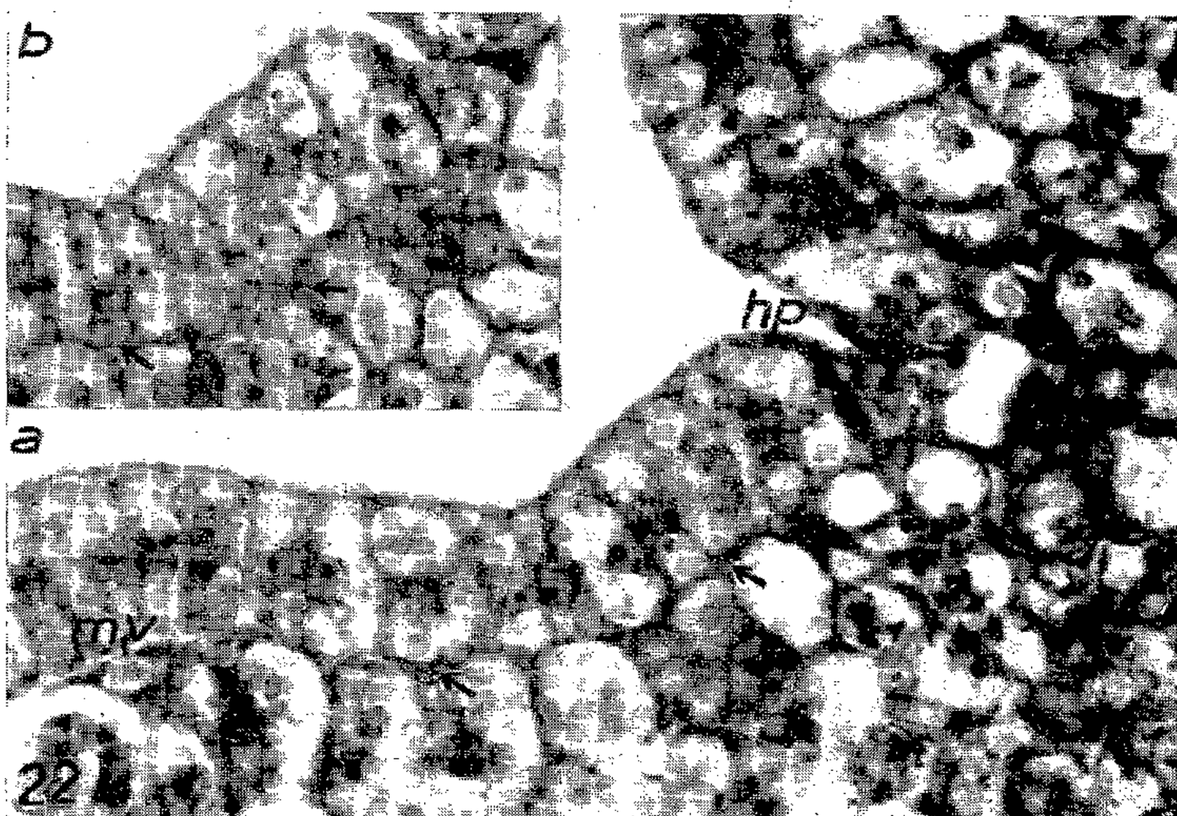

20


b
19a


cs
cs
21c


a
b
21


hp
mv
22c


b
hp
a
mv
22

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur l'expression des fleurs prolifères, chez* Anagallis arvensis *L.* Note (*) de Mme **Jeanne Brulfert**, transmise par M. Raoul Combes.

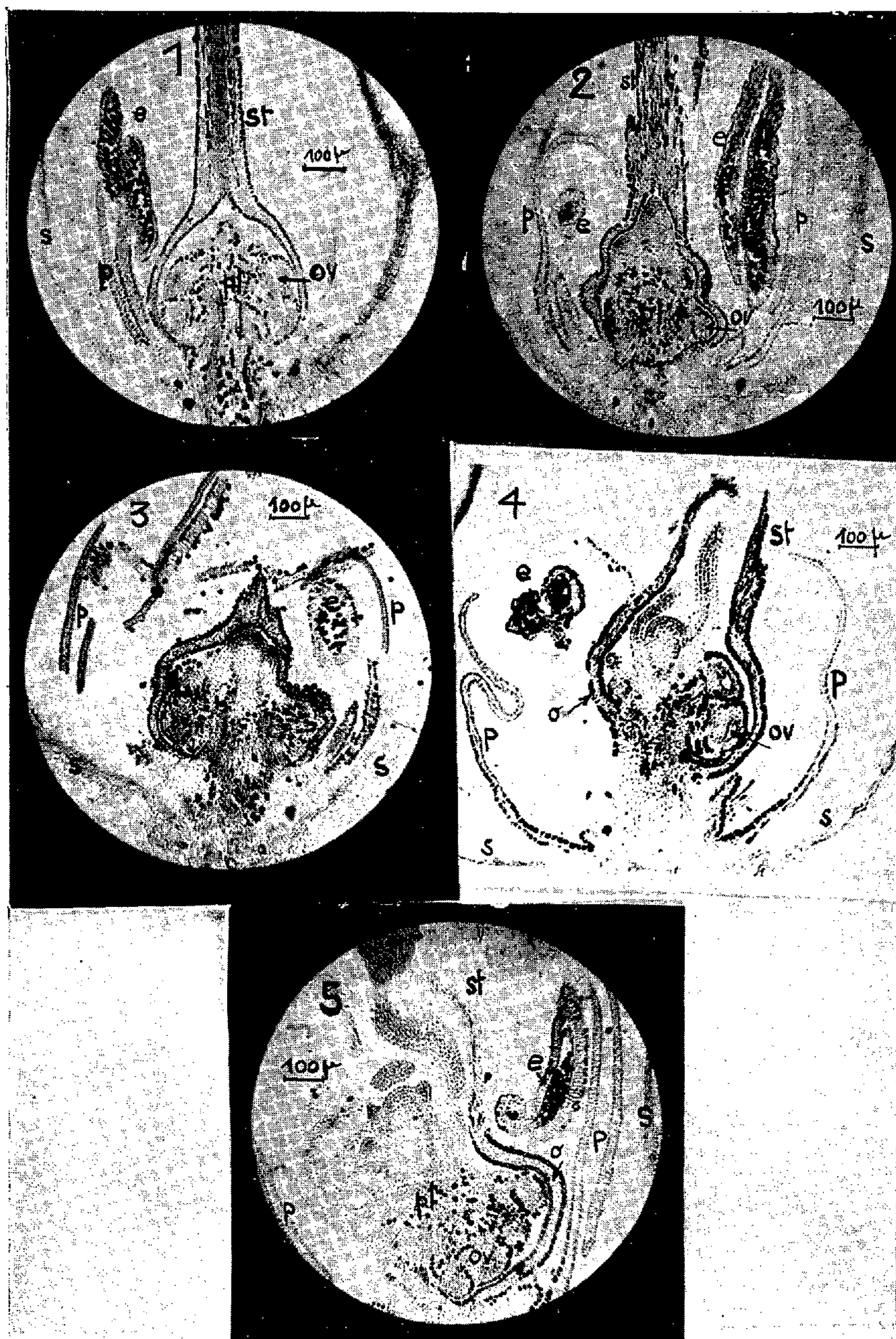
Une seule application d'acide gibbérellique, effectuée en journées courtes, 10 à 15 jours après l'induction à la mise à fleurs par une seule photopériode longue, permet une accélération remarquable de l'expression des fleurs prolifères de type connu, et l'extériorisation d'une anomalie du placenta produisant une tige feuillée.

Les circonstances précises de formation expérimentale des fleurs prolifères chez le Mouron rouge, ont été précédemment décrites (1) : Après éducation en jours courts, les plantes à traiter proviennent de bouturage, suivi d'élevage en 8 jours courts, puis 1 jour long de 22 h, ensuite en jours courts. Sur de telles plantes ainsi induites à la mise à fleurs, une application d'acide gibbérellique est effectuée sous forme d'une goutte contenant 50 μg de produit actif en solution aqueuse, déposée sur l'apex du rameau. Ce traitement est fait une seule fois entre le 8e et le 15e jour court consécutif à l'unique photopériode longue reçue par les plantes.

Le premier type de résultat obtenu à la suite de cette intervention est le suivant : Alors que les fleurs prolifères ne s'extériorisent, sur les témoins, qu'en 6 à 8 semaines, elles apparaissent très tôt sur les plantes traitées, en moyenne 10 à 15 jours après l'application d'acide gibbérellique, c'est-à-dire 3 à 4 semaines après le traitement photoinductif. Elles sont portées sur des pédoncules longs et minces mais, sauf l'exception signalée plus loin, les organes formés ne sont pas sensiblement différents en forme et en couleur des pièces florales des fleurs prolifères obtenues sans traitement par la gibbérelline.

Avant d'énoncer le deuxième type de résultat obtenu, il convient de mentionner les remarques des morphologistes sur les particularités de la placentation chez les Primulacées (2). Si leurs interprétations diffèrent, tous sont d'accord pour reconnaître que le placenta central se termine par un apex démuni d'ovules, dans lequel certains auteurs voient une prolongation de l'axe floral. Ces remarques sont corroborées par l'observation de coupes histologiques effectuées dans les fleurs d'*Anagallis arvensis*, obtenues en jours longs et dont l'organogenèse florale est complète : la partie la plus axiale du méristème floral donne naissance au placenta, mais ce dernier ne se couvre pas en totalité d'ovules; la région sommitale, composée d'un massif de cellules différenciées, reste stérile (*fig.* 1); elle prend un aspect pointu et s'enfonce même parfois à l'intérieur de la cavité du style.

Revenons maintenant aux fleurs soumises au traitement photopériodique ci-dessus, capable d'induire les ébauches florales à la réversion à l'état végétatif et de provoquer ainsi la formation de fleurs prolifères. Quand



A. Fleur normale obtenue entièrement en journées longues :
Fig. 1. — Coupe longitudinale montrant la partie apicale du placenta, en forme de pointe.
B. Fleurs prolifères, obtenues par retour en jours courts, suivi d'un traitement à l'acide gibbérellique :
Fig. 2 et 3. — Dédifférenciation de la région apicale du placenta qui se transforme en un îlot méristématique.
Fig. 4. — Croissance d'un axe feuillé au sein de la cavité de l'ovaire et du style.
Fig. 5. — Début de croissance d'un axe feuillé, après éclatement de la paroi de l'ovaire.
s, sépale; *p*, pétale; *e*, étamines; *st*, style; *o*, ovaire; *ov*, ovule; *pl*, placenta.
(Navachine, hématoxyline; 5 µ.)

on soumet ces plantes à l'action d'un traitement par la gibbérelline dans les conditions indiquées plus haut, on observe un autre type de fleurs prolifères qui provient d'une dédifférentiation de la partie apicale du placenta. L'îlot méristématique ainsi formé évolue en un apex végétatif normal (*fig.* 2 et 3). Ensuite, par le fonctionnement plastochronique d'un anneau initial reconstitué, un axe feuillé s'élabore, s'allonge au travers de la cavité du style dont il écarte les tissus (*fig.* 4), ou bien fait éclater la paroi de l'ovaire (*fig.* 5), mettant ainsi quelquefois une partie des ovules à nu.

Des fleurs prolifères de cette sorte, obtenues expérimentalement, évoquent certains cas tératologiques de Primulacées et même d'*Anagallis arvensis* ([3]), dans lesquels furent décrites des anomalies exceptionnelles consistant en ovaires contenant un placenta couronné d'un arbuscule feuillé. Mais ici, l'expression de l'apex du placenta en tige feuillée est complète, faisant finalement saillie hors de la fleur, et elle est obtenue intentionnellement grâce à la combinaison du traitement photopériodique de retour en éclairement dyspériodique après une très courte induction florale par le jour long, avec le traitement à la gibbérelline. Contrairement aux fleurs prolifères formées par le traitement photopériodique seul, la réversion de l'état floral à l'état végétatif ne se produit plus par transformation d'un organe entier, l'ovaire par exemple, mais par une modification du sort d'une partie des tissus, à l'intérieur même de cet organe.

Les recherches sur les effets morphogènes de l'acide gibbérellique montrent, jusqu'ici, plutôt une tendance à faire exprimer plus complètement, souvent avec un accroissement d'élongation et de vitesse de croissance, les organes, végétatifs ou floraux, esquissés pour d'autres causes ([4]). Il semble bien en être de même ici, le traitement à la gibbérelline forçant, en quelque sorte, l'expression d'une potentialité végétative latente, préservée à la faveur de la faiblesse du traitement photoinductif et qui ne serait pas exprimée sans la présence d'un agent de stimulation et d'accélération.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. BRULFERT et P. CHOUARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 179.

([2]) M. CHADEFAUD et L. EMBERGER, *Traité de botanique* (*systématique*), Masson et Cie, Paris, II, fasc. I, 1960, p. 610.

([3]) MARCHAND, *Monstruosités végétales*, in *Adansonia*, 4, 1863-1864 (cité par Chadefaud et Emberger ci-dessus).

([4]) P. CHOUARD, *Ann. rev. of Plant Physiol.*, Palo Alto, 11, 1960, p. 191-238.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de substances « type gibbérelline » dans les cultures d'Homobasidiomycètes.* Note de MM. **Georges Nétien** et **Lucien Oddoux**, transmise par M. Raoul Combes.

A la suite de la découverte des gibbérellines dans le champignon du sol *Gibberella Fujikuroi*, de nombreux chercheurs ont essayé de déceler ces substances dans divers groupes de végétaux [Brian ([1])].

Possédant au laboratoire une mycothèque d'Homobasidiomycètes nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher si certaines souches étaient capables d'élaborer ces substances.

Obtention des liquides de culture. — Nous avons cultivé les mycéliums d'Homobasidiés en utilisant la technique de brassage du milieu liquide à l'aide d'un courant d'air stérile fourni par un compresseur, cette méthode présentant de nombreux avantages (Oddoux, 1958) ([6]).

Chaque ballon de 3 l renferme 1,5 l de milieu L (Oddoux, 1958) ([6]).

Après stérilisation, les ballons sont ensemencés et placés dans une chambre climatisée obscure où la température est maintenue à 24° et le taux d'humidité à 70 %.

La croissance des mycéliums étant variable d'une espèce à l'autre, les liquides de culture sont testés au bout d'un nombre de jours dépendant de la rapidité du développement mycélien.

Origine des souches étudiées :

TABLEAU I.

1, numéro de la souche (Oddoux, 1955, 1958) ([6]); 2, nom de l'espèce; 3, date d'obtention de la souche; 4, lieu de récolte du carpophore initial; 5, milieu de bouturage (Oddoux, 1955, 1958) ([6]); 6, temps de culture du milieu liquide (en jours).

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1024.	*Geopetalum* (*Acanthocystis*) *geogenium* (D. C.)	20 nov. 1959	Vienne	F	35
607.	*Collybia conigena* Fr. ex Pers.	24 oct. 1953	Tarare	TA	–
853.	*Mycena cyanorrhiza* Q.	16 » 1955	Hauteville	Hag	–
1020.	*Clitocybe dicolor* Lange	25 nov. 1959	Vienne	L	35
1028.	*Lyophyllum infumatum* (Bres.)	13 » 1959	Vienne	L	44
1069.	*Rhodopaxillus nudus* (Fr. ex Bul.)	10 oct. 1960	La Rajasse	L	35
1012.	*Rhodophyllus* (*Nolanea*) *mammosus* (Fr. ex L.)	11 nov. 1958	Crémieu	L	35
793.	*Dryophila* (*Flammula*) *graminis* Q.	24 oct. 1955	Moras	Hag	44

Les souches 415 *Clitopilus pinsitus* (Fr. ss. Romagn.) et K 77 *Geophila* (*Hypholoma*) *fascicularis* (Fr. ex Huds.), var. *minor* (RK Ly 60-74) nous ont été remises par R. Kühner, la souche B 18 *Corticium vellereum* Ell. et Crag. par J. Boidin.

Extraction. — Nous sommes partis soit du mycélium, soit du liquide de culture.

La méthode d'extraction utilisée est celle de West et Phinney ([3]), modifiée par Lang ([4]). L'extrait final est chromatographié sur du papier Arches 302, en utilisant le solvant de Mitchell ([5]). Le chromatogramme est découpé en cinq parties égales, chacune étant éluée à l'acétone; puis ce solvant est évaporé sous vide et le résidu est repris par 0,5 ml d'eau distillée contenant 0,05 % de « Tween »; ce liquide correspond à la concentration de 500 à 1000 ml de liquide de culture; et pour les mycéliums, à des quantités de champignon variant entre 100 et 800 g de produit frais.

Essai biologique. — Nous avons utilisé le test de Phinney ([2]) sur un mutant de *Zea mays* L. (Dwarf-1) et plus spécialement celui du pois nain (var. Gloire de Quimper).

Les fractions actives produisent une élongation importante de la gaine et du limbe pour le maïs, et un allongement du 4e et du 5e entre-nœud du pois.

On utilise 20 µl de chaque fraction placée sur l'apex de la plante, développée en chambre climatisée à + 23° et éclairée par intermittence (8 h) par lampe « Phytor L 40 ». La moyenne est calculée sur 10 plants après six jours de développement.

Résultats expérimentaux :

TABLEAU II.

Croissance des plantules de pois sous l'influence des liquides de culture des champignons.

Les numéros des souches des champignons sont inscrits à gauche du tableau.
Les chiffres I, II, III, IV et V indiquent les numéros des fractions du chromatogramme.
Les valeurs indiquées représentent les pourcentages d'élongation par rapport au témoin.
T, milieu de culture non ensemencé;
Gib., extraction à partir d'un broyat de pois dans lequel ont été incorporés 500 µg de gibbérelline.

	Hauteur totale.					4e entre-nœud.					5e entre-nœud.				
N°	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
415...	48	88	4	4	4	100	161	9	23	9	88	148	0	16	8
1012...	15	28	7	8	11	62	66	0	0	0	36	64	0	0	0
B 18...	14	40	27	14	7	34	81	27	20	20	33	65	47	17	13
853...	36	21	8	12	13	84	50	20	29	25	59	28	0	7	11
607...	78	68	42	66	57	165	145	100	145	120	175	145	90	150	110
1024...	57	69	25	20	25	144	177	72	72	55	115	160	50	65	60
1020...	22	46	38	20	29	39	82	78	47	60	36	116	60	52	40
1069...	25	25	28	31	18	34	65	65	73	39	64	64	68	76	36
793...	19	22	10	10	6	57	61	19	14	9	36	63	13	9	9
1028...	31	–	3	19	17	77	–	27	31	31	32	–	4	34	30
K 74...	91	21	13	13	10	205	57	23	14	33	187	26	17	13	13
624...	46	10	19	–	46	110	40	40	–	95	85	10	20	–	70
T.......	12	15	15	22	16	18	27	22	59	31	23	28	28	57	28
Gib....	60	162	26	12	15	108	308	47	21	21	82	338	39	21	21

Discussion. — Nous considérons comme positifs les pourcentages d'élongation supérieurs à 60 % par rapport au témoin.

Parmi les cinq fractions obtenues à partir du chromatogramme, les deux premières sont les plus actives.

Une étude comparative avec la gibbérelline montre que cette substance se localise dans ces mêmes premières fractions.

La plupart des champignons ne donnent que des augmentations de croissance comprises entre 60 et 84 %, ce qui est peu significatif.

Cependant, nous pouvons admettre la présence de substances « type gibbérelline » dans les mycéliums de *Clitopilus pinsitus* et dans les liquides de culture de *Collybia conigena*, *Geopetalum geogenium*, *Geophila fascicularis* et *Clitocybe dicolor* (résultats supérieurs à 100 %).

(1) P. W. Brian, *Bull. Soc. Physiol. végétale*, 6, n° 3, 1960, p. 107-117.
(2) B. O. Phinney, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 185-189.
(3) C. A. West et B. O. Phinney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2424-2427.
(4) A. Lang, *Planta*, 54, 1960, p. 498-504.
(5) L. C. Mitchell, *J. Ass. Offic. Agric. Chem.*, 41, 1958, p. 182-185.
(6) L. Oddoux, *Thèse Doctorat ès sciences*, Lyon, 1955; *Thèse Doctorat en Pharmacie*, Lyon, 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide oxalique chez le Pêcher.*
Note de M. **Alain Schneider**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez le Pêcher, l'acide oxalique s'accumule, pendant la végétation active, dans les tissus qui vieillissent. Bien qu'il ne paraisse pas réutilisé par la plante, il interviendrait dans son équilibre physiologique.

Le rôle de l'acide oxalique chez les plantes paraît varier selon les espèces; chez les unes, il ne serait que le produit terminal de certaines réactions du métabolisme ([1]), ([2]), tandis que chez d'autres il serait susceptible d'être réutilisé pour de nouvelles synthèses ([2]), ([3]). La plupart des recherches ayant porté jusqu'ici sur des plantes herbacées, il était intéressant de chercher quel pouvait être son sort chez un arbre tel que le Pêcher, et de suivre ses variations au cours du cycle végétatif.

D'après les observations microscopiques de A. Assailly, nous savions que les cristaux d'oxalate de calcium étaient très abondants chez cet arbre. De multiples dosages effectués dans les bourgeons, dans les extrémités apicales (apex) des pousses feuillées ainsi que dans la tige et dans les feuilles, à toutes les époques de l'année, nous ont montré que la proportion de l'acide oxalique, par rapport à celle des autres acides organiques solubles, est très importante. Dans les feuilles les plus anciennes, le taux en acide oxalique atteint 75 méquiv pour 100 g de poids frais à la fin de l'été alors que l'ensemble des autres acides organiques solubles dosés au collecteur de fraction, ne représente que 18 méquiv pour 100 g, dont 14 méquiv pour l'acide malique; dans les rameaux, aussi riches en acide oxalique, cet ensemble est inférieur à 5 méquiv pour 100 g.

Dans l'apex des pousses, la quantité totale d'acide oxalique reste toujours faible (au plus 5 à 7 méquiv pour 100 g frais), plus faible que dans n'importe quel autre organe considéré au même moment.

Dans les feuilles, d'une manière générale, la quantité d'acide oxalique par rapport au poids frais, augmente avec le vieillissement. Dans celles de la base des rameaux, les premières formées, elle passe de 3,6 méquiv pour 100 g au mois de mars, à 60 méquiv au mois de juin; on ne constate pratiquement plus d'augmentation ensuite. Dans les feuilles situées près de l'apex, le taux (16 à 20 méquiv) varie peu tant qu'il se forme de nouvelles feuilles. Ensuite, lorsque cesse l'activité du point végétatif au mois de juillet, il augmente dans les dernières feuilles développées, et ceci plus tardivement que dans les feuilles de base; il atteint plus de 40 méquiv au mois d'août, puis demeure stable à partir de cette époque. A un moment donné, la richesse en acide oxalique s'accroît depuis les feuilles insérées à la partie apicale des rameaux jusqu'à celles insérées à la base.

Dans les tiges, comme dans les feuilles, au début de la végétation la partie apicale, plus jeune, est plus pauvre que la partie basale. Mais plus

tard, après le mois de juin, lorsque la croissance se ralentit, le taux d'acide oxalique cesse, comme dans les feuilles, d'augmenter dans la partie basale, mais continue à croître encore pendant un certain temps dans les zones plus jeunes, moyenne et apicale.

En somme, tant que la végétation est active, le taux d'acide oxalique augmente avec l'âge des organes et s'accroît des parties les plus jeunes vers les parties les plus âgées. Cette accumulation cesse progressivement, d'abord dans les tissus les premiers formés, puis dans les plus récents, si bien, qu'à la fin de la végétation, comme l'a observé Crombie chez *Begonia semperflorens* [4], la proportion d'acide oxalique reste stable.

Cet acide entreposé ne paraît pas jouer le rôle de substance de réserve. En effet, il ne diminue jamais, dans aucun des organes étudiés. Il reste constant, en particulier, dans les rameaux au printemps, au moment du départ de la végétation, malgré la mobilisation générale des réserves de l'arbre au profit des bourgeons qui se développent, cependant que d'importantes variations sont observées dans le taux d'autres acides organiques, tels que les acides malique et citrique [5]. Le taux d'acide oxalique reste stable dans les bourgeons pendant une partie de l'hiver, et il est alors du même ordre de grandeur que dans les rameaux (30 à 40 méquiv pour 100 g); il commence à baisser au mois de février, lorsque les bourgeons se gonflent et il n'atteint plus au mois de mars que 8 à 10 méquiv pour 100 g. Cependant, cette baisse ne signifie pas que l'acide oxalique soit utilisé : en effet, pendant ce temps, la quantité par bourgeons ne varie pas et se maintient aux environs de 0,200 mg. L'abaissement du taux ne provient que du gonflement et du développement des bourgeons.

Cependant, si l'acide oxalique, une fois formé, n'est pas réutilisé par le pêcher, cela ne signifie pas qu'il reste sous une forme stable. Nous avons trouvé, en effet, par des dosages après extraction avec ou sans acide chlorhydrique, qu'il se trouvait en majeure partie, sous forme insoluble d'oxalate de calcium. Cependant la proportion d'oxalate directement soluble subit d'importantes variations, alors que le taux d'acide oxalique total reste constant. Des cristaux d'oxalate peuvent donc disparaître et l'acide passer sous d'autres formes solubles. L'observation par A. Assailly [3] de cette disparition chez le fusain, n'indique pas forcément la réutilisation de l'acide oxalique par la plante.

Il est possible que la quantité d'acide oxalique soluble soit en relation avec le métabolisme des acides aminés. Il augmente, en effet, notamment dans les feuilles prêtes à tomber, à l'automne, et dans les rameaux, au printemps, tandis que, dans ces organes on trouve, aux mêmes moments, une activité particulière des acides aminés [6]; dans les apex, les jeunes feuilles, riches en acides aminés, l'acide oxalique se trouve en majeure partie sous forme soluble. Il est possible qu'il joue un rôle dans l'équilibre azoté de la plante en intervenant dans les transaminations. Ruhland et Wetzel [7]

ainsi que Crombie [4] ont déjà montré que la nutrition azotée intervient dans le métabolisme de l'acide oxalique.

Bien qu'il semble que chez beaucoup de plantes, l'acide oxalique, une fois formé, ne soit pas réutilisé, il intervient certainement dans leur équilibre physiologique.

(1) D. L. SHRIVASTAVA et P. S. KRISHMAN, *J. Scienc. Industr. Res. India*, vol. C, 18, nº 11, 1959, p. 220-224.
(2) R. E. STUTZ et R. H. BURRIS, *Plant Physiol.*, 26, 1953, p. 226-243.
(3) J. CARLES et A. ASSAILLY, *Comptes rendus*, 223, 1954, p. 2109.
(4) W. M. L. CROMBIE, *J. Exper. Bot.*, 5, 1954, p. 173-183.
(5) A. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2029.
(6) A. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1034.
(7) W. RUHLAND et K. WETZEL, *Planta*, 1, 1926, p. 558-568.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique et Laboratoire de Botanique appliquée de la Faculté des Sciences, Toulouse.*)

BIOCLIMATOLOGIE. — *Détermination de la fraction congelée de l'eau contenue dans un tissu végétal soumis au gel.* Note (*) de M. **Rémy Durand**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'analyse de la courbe d'enregistrement de la température d'un organe végétal soumis au gel permet de déterminer avec une précision satisfaisante la fraction d'eau congelée.

Différents auteurs ont montré que, pour qu'il y ait mort des tissus végétaux par le gel, il faut qu'une certaine fraction de leur eau de constitution soit congelée. Jusqu'à présent, la quantité d'eau congelée pouvait être déterminée soit par des mesures de variation de volume des cellules (méthode dilatométrique), soit au moyen de calorimètres. On peut également la calculer directement par l'étude du bilan thermique à partir de la courbe d'enregistrement de la température de l'organe soumis au gel. Celle-ci est du même type que celle obtenue avec une solution de saccharose (*fig.* 1).

En désignant par :

E, le coefficient d'échange superficiel de l'organe;
S, sa surface extérieure;
m, la masse d'eau qu'il renferme;
M, sa masse en eau (égale à la somme de m et du produit de la masse de la matière sèche par sa chaleur spécifique);
θ, sa température à l'instant t;
θ_0, la température de l'enceinte dans laquelle il est plongé;
$\partial\theta$, l'abaissement de température pendant le temps ∂t;
∂m, la masse d'eau congelée pendant le même temps ∂t;
L, la chaleur latente de congélation de l'eau (80 cal/g).

L'équation du bilan thermique au cours de la congélation s'écrit

$$(1)\qquad ES(\theta-\theta_0)\,\partial t = M\,\partial\theta + L\,\partial m,$$

d'où l'on tire la fraction d'eau congelée pendant le temps ∂t :

$$(2)\qquad \frac{\partial m}{m} = \frac{1}{L}\,\frac{M}{m}\left[\frac{ES}{M}(\theta-\theta_0)\,\partial t - \partial\theta\right].$$

Le quotient ES/M peut être déterminé facilement pendant la phase de refroidissement sans congélation ($\partial m = 0$). L'équation (1) devient alors

$$(3)\qquad \frac{ES}{M} = \frac{1}{\theta-\theta_0}\,\frac{\partial\theta}{\partial t}.$$

Les autres termes de l'équation (2) sont facilement accessibles.

Les tissus végétaux étant généralement très riches en eau, une erreur même importante sur la chaleur spécifique de la matière sèche n'entraîne

qu'une erreur minime sur la valeur de M. Les chaleurs spécifiques du saccharose, de la cellulose et du bois étant respectivement de 0,30, 0,37 et 0,42, on peut adopter pour l'ensemble de la matière sèche une valeur de 0,35.

Il est donc possible de calculer la fraction d'eau congelée $\delta m/m$ dans chaque intervalle de temps δt — choisi de l'ordre de la minute — et, en sommant ces valeurs depuis le début de la congélation, de déterminer à chaque instant la quantité de glace formée (la remontée de température due à l'arrêt de surfusion doit être comptée avec son signe dans l'équation du bilan).

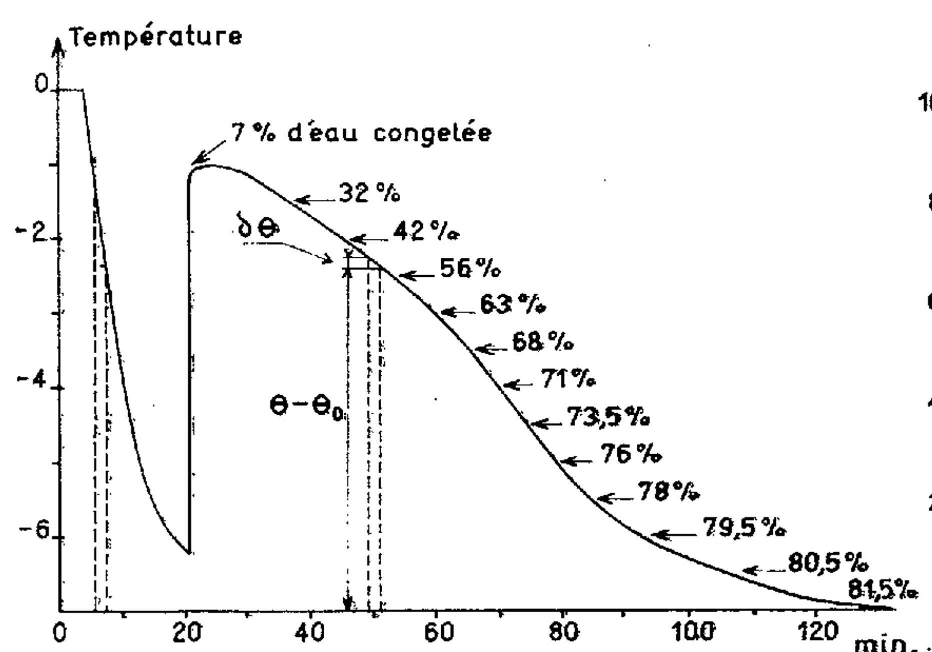


Fig. 1.

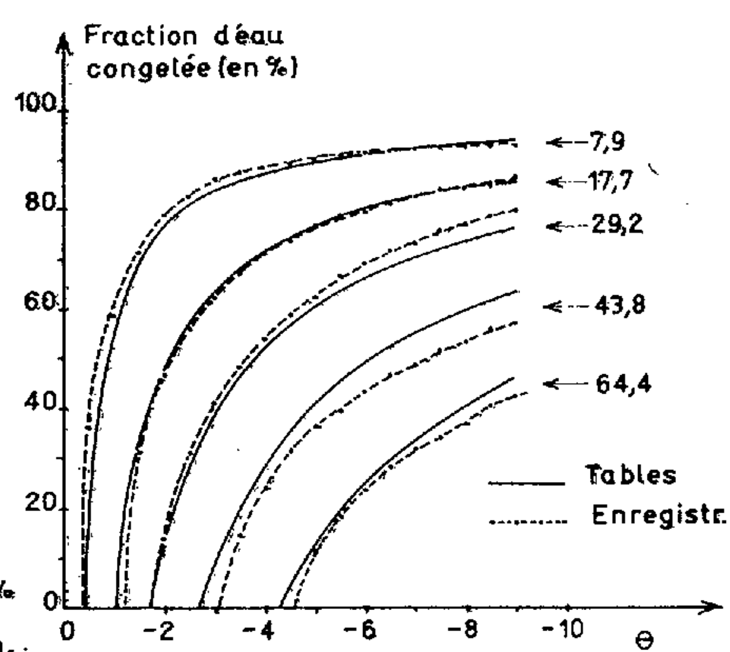


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe de congélation d'une solution de 17,7 g de saccharose pour 100 g d'eau, dans une enceinte à — 7°C.

(On a porté la fraction d'eau congelée tous les demi-degrés.)

Fig. 2. — Fraction d'eau congelée dans des solutions de 7,9 à 64,4 g de saccharose pour 100 g d'eau en fonction de la température atteinte.

En trait plein : courbes établies d'après les tables donnant l'abaissement cryoscopique en fonction de la concentration.

En tirets : courbes établies d'après le dépouillement des enregistrements (les points représentent les moyennes des valeurs calculées demi-degré par demi-degré au cours de sept congélations à des températures comprises entre — 4 et — 9°C.

Pour vérifier cette méthode, des déterminations ont été faites avec de l'eau. Six petits ballonnets renfermant de 216 à 1 685 mg d'eau ont été placés dans des tubes à essai et ceux-ci plongés dans des enceintes à température constante inférieure à 0°. Des thermocouples, branchés sur un potentiomètre, ayant leur soudure de référence dans la glace fondante et la soudure de mesure au centre des ballonnets, permettaient d'enregistrer la température de l'eau. Ces échantillons furent mis à congeler à des températures comprises entre — 3 et — 10,5°C et à dégeler entre + 2 et + 8°C. Chaque fois la fraction d'eau congelée fut calculée à partir des courbes d'enregistrement. La moyenne des valeurs obtenues par le dépouillement de 70 courbes de gel et dégel a donné une fraction d'eau congelée de 98 %, donc une valeur très voisine des 100 % qu'on devrait théori-

quement obtenir. L'écart type de 8,5 % montre que les valeurs obtenues n'étaient pas très dispersées.

Cependant, lorsqu'on opère avec des fragments de tissu, une partie de l'eau peut s'évaporer à partir des blessures pour se condenser sur les parois du tube à essai. Cette eau évaporée ne peut évidemment être congelée et ne doit pas apparaître dans le bilan de congélation. En outre, le coefficient d'échange E doit être légèrement plus grand au cours de la congélation qu'au cours du refroidissement : il traduit en effet les échanges par rayonnement avec les parois du tube, les échanges par conduction-convection avec l'air et les pertes par évaporation. Or, ces dernières sont proportionnelles à la chaleur latente de vaporisation qui est de 600 cal pour le passage de la phase liquide à la phase vapeur et de 680 cal pour le passage de l'état solide à l'état vapeur.

La modification du bilan est donc difficilement accessible par le calcul, aussi avons-nous cherché à la déterminer expérimentalement en renouvelant la série d'expériences précédente, mais en remplaçant les ballonnets imperméables par des tampons d'ouate entourant les thermocouples et imbibés d'eau. La moyenne de 80 déterminations effectuées en congélation ou en dégel conduit à une fraction d'eau congelée totale de 85 % seulement au lieu de 98 % trouvés auparavant, avec une précision du même ordre. On en conclut que dans ce cas général on doit majorer les résultats de 17,5 % pour obtenir la fraction totale d'eau congelée ou évaporée.

Afin de se rapprocher davantage des conditions des tissus végétaux, une dernière série d'expériences a été réalisée avec des tampons d'ouate imbibés de solutions aqueuses de saccharose à diverses concentrations. On a pu alors comparer les valeurs de la fraction d'eau congelée calculées expérimentalement à partir des courbes d'enregistrement de la température et majorées de 17,5 % pour tenir compte des pertes par évaporation, aux valeurs théoriques calculées à partir des tables donnant l'abaissement cryoscopique en fonction de la concentration. L'accord est tout à fait satisfaisant (*fig.* 2).

Cette méthode permet donc de calculer, avec une précision de l'ordre de quelques pour cent, la fraction d'eau congelée dans un organe ou un fragment d'organe végétal.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(*Station Centrale de Bioclimatologie,*
Institut National de la Recherche Agronomique.)

ZOOLOGIE. — *Nombre et caractères des stades larvaires dans le genre* Dardanus (*Crustacé Décapode Paguride*). Note (*) de Mme **Michèle Dechancé**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude des larves appartenant à deux espèces de *Dardanus* montre que leur développement comporte au moins sept stades, alors qu'on n'en a jamais signalé plus de cinq chez les autres Anomoures. Les caractères principaux propres à chaque stade sont résumés en un tableau.

Le développement des Pagures du genre *Dardanus*, représenté dans la plupart des mers tropicales ou subtropicales, n'était jusqu'à présent connu que par la zoé I de *Dardanus arrosor* [Issel ([1]), Boraschi ([2]), Bourdillon-Casanova ([3]), Pike et Williamson ([4])] et par une zoé IV succinctement décrite par ces deux derniers auteurs. Nous avons découvert, dans le plancton récolté par la *Calypso* en 1956 dans le golfe de Guinée et en 1959 aux îles du cap Vert, et dans celui recueilli par Dantan à Alger en 1925, diverses larves appartenant à ce genre.

En nous fondant sur la gradation des tailles et l'évolution morphologique des appendices, compte tenu des différences spécifiques, nous avons pu reconnaître sept stades larvaires successifs, auxquels s'ajoute vraisemblablement un huitième stade encore inconnu. Ce grand nombre de stades larvaires oppose les *Dardanus* aux autres Pagurides dont nous connaissons le développement, lequel comporte habituellement 4 stades ou un nombre voisin de 4 (4 chez tous les *Pagurinæ*, 3 chez *Paguristes oculatus* et *P. turgidus*, 4 ou 5 chez *Diogenes pugilator*, 5 chez *Calcinus ornatus*).

Nous avons pu grouper nos larves en deux séries que des particularités morphologiques constantes permettent de distinguer; la première, P, dont nous possédons les stades IV, V, VI et VII, est caractérisée par un rostre relativement court et une gibbosité dorsale sur le troisième segment abdominal. De la seconde, A, plus complète, nous possédons les stades I, II, III, IV, VI et VII. Or, trois espèces de *Dardanus* sont présentes dans la région considérée : *D. arrosor* (Atlantique et Indo-Pacifique), *D. callidus* (Méditerranée et des côtes ibériques aux îles du cap Vert), et *D. pectinatus* (de la Mauritanie à l'Angola).

La série P — larves des îles du cap Vert et du golfe de Guinée — peut être attribuée à *Dardanus pectinatus.* Quant à la série A — larves méditerranéennes et atlantiques —, son stade I correspond à celui, déjà décrit, de *D. arrosor*, et l'on peut présumer qu'elle appartient en grande partie, sinon en totalité, à cette espèce; cependant, comme nous ne connaissons pas les caractères des larves de *D. callidus* et comme on observe quelques variations parmi les zoés âgées, il est possible que cette série comprenne quelques larves de *D. callidus.*

Nous nous limiterons ici à une brève description du développement de *Dardanus* tel qu'il ressort de l'examen de ces larves.

Stade.	Nombre et dimensions des spécimens (A : série A ; P : série P).	Telson : Nombre de soies sur le bord postérieur (*).	Antennule. Endopodite.	Antennule. Exopodite.
I	Nombreux spécimens A : 2,7 à 3,2 mm	6+6	Indifférencié	Non articulé
II	2 » A : 3,7 et 4,1 »	7+7	Id.	Id.
III	3 » A : 4,9 à 6,1 »	8+8 et 8+1+8	Différenciation 1 soie distale, 1 à la base	Articulation 1 groupe de soies sensorielles
IV	2 » A : 6,6 et 7,2 » 1 » P : 6,3 mm	9+9 et 10+10 10+10	0 » 3 »	2 groupes » »
V	3 » P : 7,8 à 8,2 »	11+11	Id. 4 »	4-5 » » »
VI	4 » A : 9,6 à 11,6 » 10 » P : 9,6 à 10,2 »	10+10 et 10+1+10 11+1+11	» Id.	4 » » » 8 » » »
VII	3 » A : 13 à 15 » 4 » P : 11 à 13 »	10+1+10 et 12+12 14+14 et 14+1+14	» »	8 » » » 12 » » »

(*) Dans ce nombre sont toujours incluses les deux paires externes qui s'atrophient progressivement à partir du stade III.

Stade.	Maxille Lobe proximal du scaphognathite.	Uropodes.	Autres caractères.
I	Indifférencié	Absents	Telson non séparé du 6e segment abdominal Pmx 3 rudimentaire
II	»	»	Telson non séparé du 6e segment abdominal Exopodite de Pmx 3 fonctionnel
III	Différenciation d'une ébauche, avec soie terminale	Endopodite glabre uni à l'exopodite bordé de soies	Articulation du telson et du 6e segment abdominal Pertes des soies terminales sur l'endopodite des antennes
IV	Ébauche atteignant l'articulation basis-coxa, avec soie terminale	Articulation des deux rames, toutes deux bordées de soies	Différenciation des péréiopodes
V	Ébauche atteignant le milieu de la coxa, sans soie terminale	Augmentation du nombre de soies	-
VI	Ébauche atteignant la base de la coxa	Id.	Différenciation d'un rudiment de palpe sur la mandibule
VII	Ébauche dépassant la base de la coxa	»	Articulation de l'endopodite des antennes et du palpe mandibulaire Différenciation des branchies et des pléopodes

L'accroissement de taille est considérable (de 3 mm environ au stade I à 15 mm au stade VII dans la série A).

Les stades I, II et III sont sensiblement homologues des stades correspondants chez les autres Pagures : il y a au stade II apparition d'une septième paire d'épines sur le telson; au stade III, séparation du sixième segment abdominal et du telson, formation des uropodes et segmentation de l'endopodite des antennules.

Au stade IV, les deux rames des uropodes s'articulent sur le protopodite. De ce stade jusqu'au stade VII, les ébauches d'appendices ou de parties d'appendices en formation s'accroissent rapidement; c'est le cas de l'endopodite de l'antenne, du lobe proximal du scaphognathite, de l'endopodite du troisième maxillipède, et des péréiopodes. Il y a en même temps acquisition progressive de nouvelles soies sur les appendices natatoires et sur le bord postérieur du telson; ces soies sont toujours plus nombreuses dans la série P que dans la série A.

Au stade VI seulement apparaît un rudiment de palpe sur la mandibule. Au stade VII, enfin, l'endopodite de l'antenne s'articule à la base, ainsi que le palpe mandibulaire; les pléopodes sont présents sous forme des bourgeons uniarticulés et des ébauches de branchies apparaissent sur les appendices thoraciques.

Bien que ce stade VII semble à un degré d'évolution comparable à celui du dernier stade larvaire des autres Pagurides connus, il présente avec les glaucothoés de *Dardanus* de ces régions une différence de taille importante, ce qui laisse supposer l'existence d'un huitième stade au moins.

Le tableau ci-contre permet de suivre, stade par stade, les modifications les plus caractéristiques observées au cours du développement; nous avons indiqué, pour chaque stade et dans chaque série, le nombre et les tailles extrêmes des spécimens.

En résumé, il existe probablement chez les espèces de *Dardanus* méditerranéennes et ouest-africaines huit stades larvaires, dont nous avons identifié les sept premiers et dont le huitième est encore inconnu. Le développement de ces espèces apparaît donc comme plus dilaté non seulement que celui des autres Pagures, mais que celui de tous les autres Anomoures, où l'on ne connaît que cinq stades au plus. Cette dilatation porte sur la dernière partie du développement, les trois premiers stades étant homologues de ceux des autres Pagures, tandis que se produisent progressivement aux stades IV, V, VI et VII les modifications apparaissant habituellement d'emblée au stade IV.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) R. ISSEL, *Arch. Zool. Napoli*, 4, 1910, p. 358.

(2) L. BORASCHI, *Mem. R. Com. talassogr. ital.*, 87, 1921, p. 6.

(3) L. BOURDILLON-CASANOVA, *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume*, 30, n° 18, 1960, p. 120.

(4) R. B. PIKE et D. I. WILLIAMSON, *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 31, n° 3, 1960, p. 505.

(*Laboratoire de Zoologie du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

PHYSIOLOGIE. — *Troubles hypothalamo-surrénaliens chez des lapins traités avec du sérum de « discordants »*. Note (*) de MM. **Bruno Minz** et **Pierre Noël**, présentée par M. Léon Binet.

Il a été montré dans une série de travaux antérieurs [1] à [5], que la réactivité cortico-cérébrale à l'adrénaline est susceptible d'être profondément altérée chez des lapins traités avec du sérum de certains malades mentaux. Ces altérations consistaient le plus souvent en une inhibition, mais pouvaient également se manifester par une exagération très nette de la réponse hypertensive déclenchée par une application de l'hormone sur l'écorce cérébrale [3]. Nous avons constaté l'existence d'une inhibition, surtout en hiver, chez de nombreux animaux ayant reçu du sérum de malades qui présentaient le syndrome de la « discordance totale » (Abely) [6] et se dissociaient ainsi de la grande masse hétérogène et mal définie des « schizophrènes ». Le trouble fonctionnel conditionné par cette inhibition a été interprété par nous, au cours d'une étude récente [7], comme traduisant une souffrance de l'hypothalamus antérieur, siège de formation et de sécrétion d'une substance vasopressive particulière. Or voici que nous venons d'observer dans des essais effectués surtout en mai et en juin, l'apparition fréquente d'une hypersensibilité adrénalinique cortico-cérébrale et périphérique, chez des lapins ayant été injectés avec du sérum de même source.

Comment expliquer des résultats d'apparence aussi paradoxale ?

L'analyse pharmacodynamique de la réponse hypertensive à une application d'adrénaline au niveau du cortex de l'animal non traité nous avait permis de préciser que ce phénomène ne pouvait être dû à une diffusion de la substance dans la circulation générale. Elle révélait pourtant que l'adrénaline injectée était capable de modifier l'allure de cette réponse et que cette modification avait, contre toute attente, un caractère inhibiteur. Il était, en effet, possible de freiner l'action hypertensive de l'adrénaline corticale en injectant presque simultanément une dose appropriée de la même hormone par la voie intraveineuse [8]. Nous avions pu démontrer, d'autre part, que l'effet presseur d'origine centrale était non seulement maintenu, mais renforcé en présence de dibénamine à des doses qui inversaient l'action cardiovasculaire de l'adrénaline intraveineuse [9]. Nous avions, en outre, trouvé ce même effet particulièrement intensifié chez l'animal surrénalectomisé [10]. Cet ensemble d'observations nous a amenés à préconiser l'existence de rapports antagonistes entre l'activité de l'hypothalamus antérieur et celle de la médullo-surrénale.

L'action discriminatoire de la dibénamine nous avait donné la possibilité de différencier les effets cardiovasculaires de l'agent hypothalamique et de l'adrénaline. La dibénamine devrait, par conséquent, nous per-

mettre également de déterminer la part qu'il y aurait lieu d'attribuer à l'un ou à l'autre agent dans le mécanisme de la réaction hypertensive exagérée, enregistrée chez l'animal pré-traité. Nous avons donc étudié chez des animaux ayant reçu du sérum de « discordants », si et dans quel sens les effets presseurs d'origine hypothalamique et ceux de l'adrénaline intraveineuse pouvaient être modifiés par ce même « adrénolytique ». Or l'expérience montre tout d'abord que de tels lapins sont considérablement moins sensibles à l'action de la dibénamine que les animaux normaux.

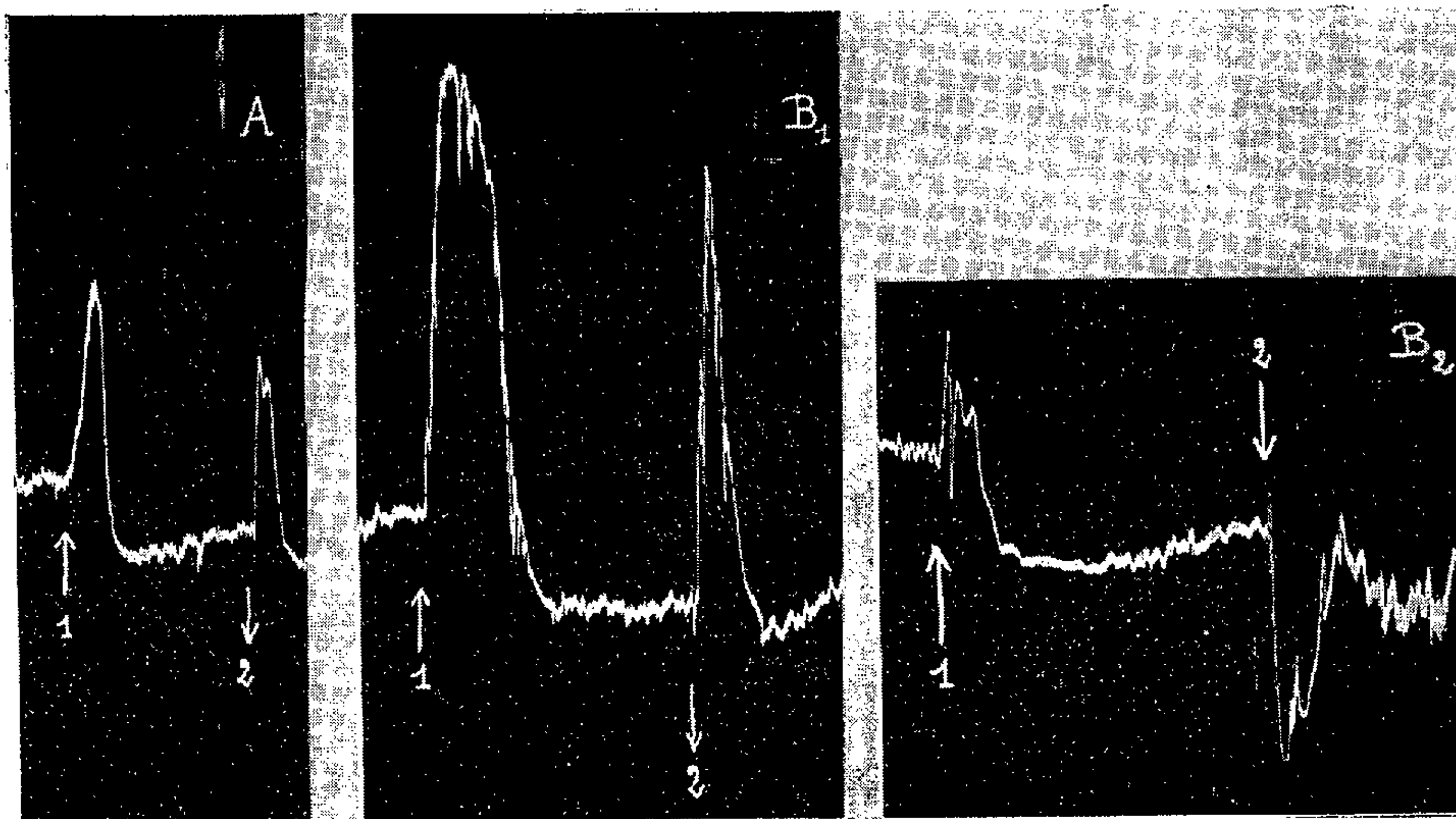


Fig. 1. — Expériences sur des lapins anesthésiés à l'éthyluréthane. Tracé de pression artérielle.

(A) essai sur un lapin non traité; (1) effet presseur d'une application cortico-cérébrale d'une solution de bitartrate d'adrénaline (5 %); (2) effet d'une injection intraveineuse de 10 μg de bitartrate d'adrénaline; (B 1) et (B 2) : essais sur un lapin ayant été traité avec un sérum de « discordant »; en (1), effet presseur d'une application cérébro-corticale; en (2), effet presseur d'une injection intraveineuse d'adrénaline. Le tracé (B_2) a été enregistré 60 mn après l'injection intraveineuse de 3 mg de dibénamine.

Elle montre en plus que l'effet inhibiteur de la drogue, une fois manifeste, se porte de façon identique sur les réponses hypertensives, soit à l'application corticale soit à l'injection intraveineuse de l'adrénaline.

Un tel essai est illustré par la figure 1. Le caractère exagéré de ces réponses ressort nettement de la comparaison entre les réactions enregistrées chez l'animal traité (B 1) et celles obtenues le même jour chez un animal témoin (A). Les tracés reproduits en (B 2) prouvent ensuite que chez l'animal ayant reçu du sérum de malade, la dibénamine est capable de diminuer fortement et, dans le cas illustré, même d'inverser les deux réponses hypertensives, centrale et périphérique.

Il en résulte que chez de tels lapins, contrairement à ce qui s'observe chez des lapins normaux, la réaction hypertensive (exagérée) provoquée par l'application cortico-cérébrale est due à la mise en jeu quasi unique d'une substance adrénalinique de source « endogène ». Cela semble indiquer que dans le cas de l'hypersensibilité comme dans celui signalé auparavant d'une inhibition de la réaction corticale à l'adrénaline, la déficience fonctionnelle fondamentale, conditionnée par l'agent inconnu du sérum de discordants, consiste en une non-intervention de la substance hypertensive de l'hypothalamus antérieur. La nature de ce phénomène reste encore à éclaircir, mais une observation fortuite que nous avons faite récemment, nous paraît susceptible d'orienter nos recherches futures. L'effet presseur d'origine hypothalamique, inversé par la dibénamine, a été transformé en une légère hypertension par l'injection d'une faible dose d'acétylcholine, alors que la vasodilatation de l'adrénaline intraveineuse persistait. Nous avions montré auparavant que le mécanisme de libération de l'agent hypertenseur central peut être considéré comme cholinergique (9). La non-intervention de cette substance pourrait donc être due à un trouble de transmission plutôt qu'à un manque de synthèse ou à un épuisement de ses dépôts cérébraux.

L'animal traité par du sérum de « discordants » peut ainsi réagir à l'application corticale d'adrénaline, soit par une inhibition quasi totale, soit par une inhibition masquée par une libération d'adrénaline endogène allant de pair avec une sensibilité accrue à cette hormone. Nous tenons enfin à signaler quelques cas, assez rares, dans lesquels l'animal injecté présentait une réaction hypertensive intense et « anarchique » à l'adrénaline corticale en même temps qu'une inversion spontanée à l'adrénaline intraveineuse. Les manifestations physio-pathologiques engendrées chez le lapin par l'administration de sérum de « schizophrènes » traduisent donc apparemment une « discordance » de la fonction hypothalamo-surrénalienne.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) B. Minz et E. J. Walaszek, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1974.
(2) B. Minz et E. J. Walaszek, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1326.
(3) B. Minz et E. J. Walaszek, *J. Pharmacol.*, 122, 1958, p. 53 A.
(4) B. Minz et E. J. Walaszek, *J. Ment. Dis.*, 130, 1960, p. 420.
(5) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1937.
(6) P. Abely, *Rapport Congr. Psychiatr. Fr.*, Lille, 1960, Masson et Cie, Paris.
(7) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2206.
(8) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 25 février 1961).
(9) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 13 mai 1961).
(10) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 10 février 1961).

(*Laboratoire de Pathologie et Thérapeutique générales, Faculté de Médecine* et *Laboratoire Central de Biologie du Centre Psychiatrique Sainte-Anne, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Existence de cellules parafolliculaires dans la glande thyroïde de quelques Sauropsidés et Anamniotes.* Note (*) de M. **Manfred Gabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence, chez les Oiseaux, les Reptiles, les Batraciens, les Dipneustes et les Sélaciens, de cellules pourvues des caractères morphologiques généraux et des particularités histochimiques des macrothyréocytes (cellules parafolliculaires).

Les cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères ont donné lieu à un certain nombre de publications [*voir* (1) à (5) pour la bibliographie] mais l'existence de cellules de ce type ne semble pas avoir été signalée chez les autres Vertébrés. Or, les anciennes données morphologiques relatives aux macrothyréocytes et la notion classique de leur argyrophilie (6) ont été récemment complétées par la description de leurs particularités histochimiques, notamment par la mise en évidence de composantes glucidiques et protidiques dans leur produit de sécrétion (4), (5); l'identification des cellules parafolliculaires sur coupes de glande thyroïde est grandement facilitée par la mise en œuvre de certaines réactions histochimiques.

Il devait donc paraître opportun d'appliquer les réactions histochimiques qui ont fait leurs preuves dans l'étude des macrothyréocytes des Mammifères à la recherche de cellules de ce type chez quelques Sauropsidés et Anamniotes.

L'étude a portée sur des Oiseaux (*Columba palumbus* L., *Gallus domesticus* L., *Anas boschas* L.), des Reptiles [*Crocodylus niloticus* Laur., *Testudo græca* L., *Testudo mauritanica* L., *Clemnys leprosa* Schweigger, *Python regius* L., *Vipera aspis* (L.), *Vipera berus* (L.), *Cerastes cerastes* (L.), *Cerastes vipera* (L.)], des Batraciens [*Amblystoma mexicanum* Cope, *Salamandra salamandra* (L.), *Bufo bufo* Laur., *Rana temporaria* L., *Rana esculenta* L.], un Dipneuste (*Protopterus annectens* Owen), des Téléostéens (*Cyprinus carpio* L., *Gobius minutus* L., *Gasterosteus aculeatus* L., *Labrus maculatus* Bl.) et un Sélacien (*Scylliorhinus canicula* Leach). Des cellules pourvues des caractères morphologiques généraux et des particularités histochimiques des macrothyréocytes ont pu être identifiées chez toutes les espèces énumérées, à l'exception des Téléostéens.

L'emplacement des macrothyréocytes est le plus souvent intra-épithélial ou sous-épithélial, rarement parafolliculaire chez les Oiseaux examinés; chez les Reptiles, les macrothyréocytes sont pour ainsi dire toujours intra-épithéliaux; il en est de même chez le Sélacien étudié ici. Chez les Batraciens et chez le Dipneuste mentionnés ci-dessus, on rencontre des macrothyréocytes intra-épithéliaux, sous-épithéliaux et parafolliculaires.

Les caractères généraux de ces cellules rappellent ceux qui ont été décrits à propos des cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères.

Leur taille est plus grande que celle des cellules épithéliales banales, leurs noyaux sont volumineux, centraux ou excentriques, à chromatine assez clairsemée et disposée en mottes fines, ce qui distingue d'emblée les macrothyréocytes des cellules de Langendorff.

Le produit de sécrétion, qui existe en quantité variable suivant les stades du cycle sécrétoire, se présente sous des aspects assez divers. Chez les Oiseaux, on rencontre le plus souvent des macrothyréocytes dont le cytoplasme est « vacuolisé » et ne contient que de rares gouttelettes de produit de sécrétion; les cellules parafolliculaires très riches en produit de sécrétion sont rares. Chez les Reptiles, le produit élaboré dans le cytoplasme des macrothyréocytes forme assez souvent une grosse flaque, le noyau étant repoussé à l'un des pôles de la cellule. Chez les Batraciens, chez le Dipneuste et chez le Sélacien étudiés ici, les grains de sécrétion des cellules parafolliculaires sont rarement confluents. On rencontre, chez toutes les espèces, des macrothyréocytes à peu près entièrement vidés de produit de sécrétion et dont le cytoplasme a une structure aréolaire.

L'acidophilie du produit de sécrétion des macrothyréocytes est aussi forte chez les espèces examinées en vue de ce travail que chez les Mammifères. La cyanophilie, constatée chez le Chien après mise en œuvre de la méthode de Mann ou de l'Azan est, toutefois, moindre.

Quant aux caractères histochimiques du produit de sécrétion, on retrouve la réactivité nette à l'égard de la méthode à l'acide periodique-Schiff, bien établie chez les Mammifères et la présence de composantes glucidiques est rendue vraisemblable par le résultat de l'acétylation réversible. L'absence de toute métachromasie et de toute affinité pour le bleu alcian montre qu'il ne s'agit pas de mucopolysaccharides acides, mais probablement de mucopolysaccharides neutres ou de glycoprotéines au sens large du terme. Par ailleurs, la présence, dans le produit de sécrétion, d'une composante protidique est attestée par les résultats fortement positifs que donnent la réaction à l'alloxane-Schiff et la tétrazoréaction. Des protides sulfhydrilés existent en quantité suffisante pour que la réaction au ferricyanure ferrique et celle au 2.2'-dihydroxy-6.6'-disulfure de dinaphtyle confèrent au produit de sécrétion des macrothyréocytes une teinte tranchant nettement sur le fond de la préparation. La présence de glycoprotéines et celle de protides sulfhydrilés permettent d'interpréter l'apparition, après oxydation permanganique en milieu acide, d'une forte affinité du produit de sécrétion des macrothyréocytes pour la fuchsine-paraldéhyde.

On retrouve donc, chez les espèces étudiées, les caractères histochimiques signalés à propos du produit de sécrétion des cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères ([4]), ([5]). Il y a lieu de remarquer que le contraste entre les macrothyréocytes et les cellules épithéliales banales n'est pas aussi fort chez les Sauropsidés et chez les Anamiotes que chez les Mammifères. En effet, des granulations pourvues des affinités tinctoriales et des caractères histochimiques qui viennent d'être signalés, existent très

souvent au pôle apical des cellules thyroïdiennes banales et les formes de transition entre ces cellules d'une part, les macrothyréocytes caractéristiques d'autre part, ne sont pas rares. Ce fait représente un argument en faveur de la conception suivant laquelle le macrothyréocyte serait un stade normal du cycle fonctionnel de la cellule thyroïdienne (4).

Des macrothyréocytes indiscutables n'ont pas pu être mis en évidence chez les Téléostéens, mais ce résultat négatif ne repose que sur l'examen d'un très petit nombre d'individus (trois de chaque espèce) et l'étude d'un matériel plus nombreux serait nécessaire avant de conclure.

Quant aux relations entre l'abondance des macrothyréocytes et l'activité thyroïdienne, la notion d'une abondance particulière de macrothyréocytes dans les glandes qui fonctionnent activement peut être confirmée; chez les Sauropsidés et chez les Anamniotes comme chez les Mammifères, les cellules parafolliculaires sont d'autant plus nombreuses que les signes histologiques d'activité thyroïdienne sont plus nets.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) W. BARGMANN in *Möllendorffs Hdbch. mikr. Anat.*, 6-2, 1939, p. 2-136.
(2) W. SANDRITTER et K. H. KLEIN, *Frankfurter Z. Pathol.*, 65, 1954, p. 204-218.
(3) F. EHRENBRAND, *Z. mikr.-anat. Forsch.*, 60, 1954, p. 337-354.
(4) D. B. KROON, *Acta anatomica*, 37, 1958, p. 76-104.
(5) M. GABE, *Acta anatomica*, 38, 1959, p. 332-344.
(6) J. NONIDEZ, *Amer. J. Anat.*, 49, 1932, p. 479-495.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

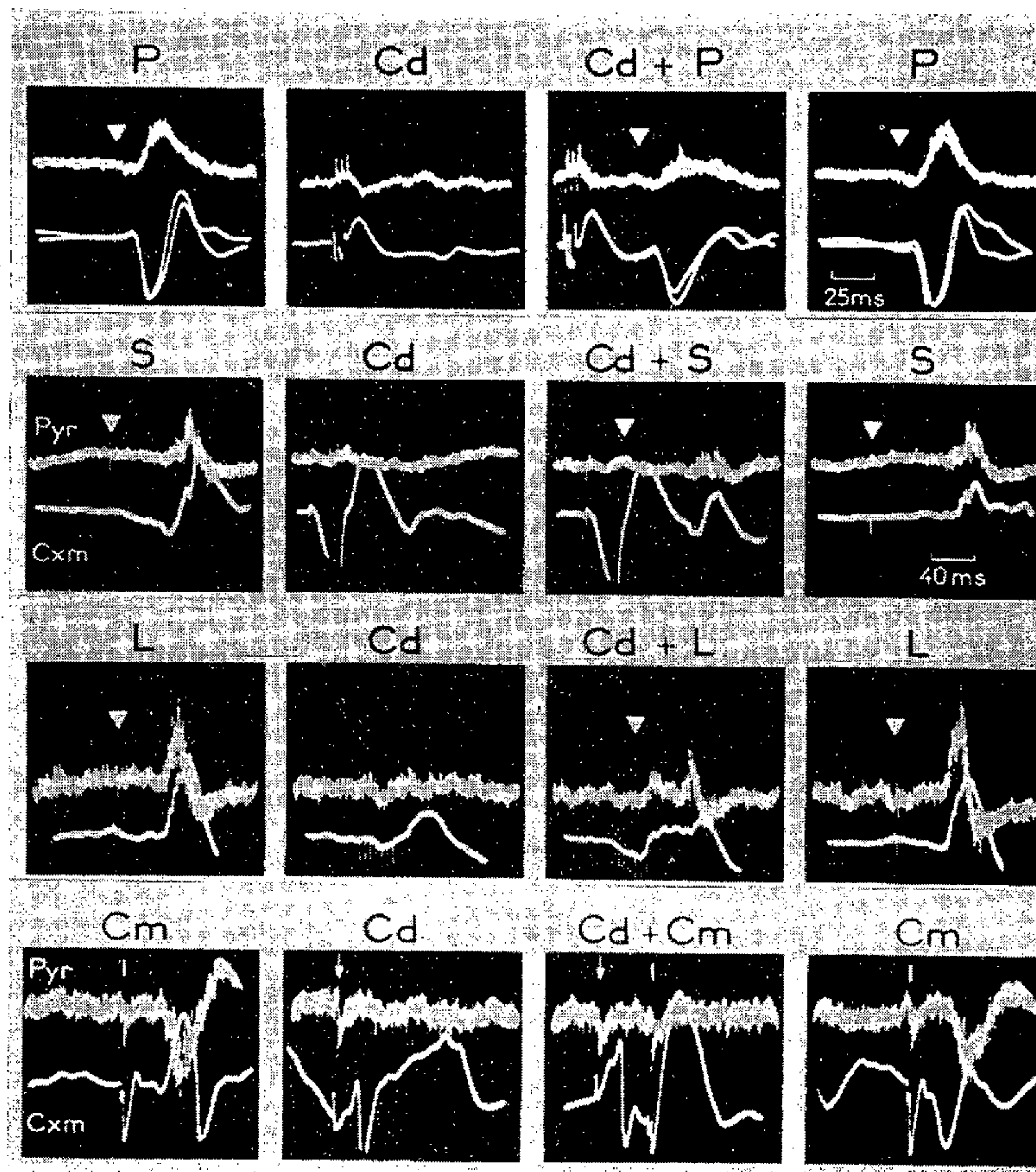
NEUROPHYSIOLOGIE. — *Action suppressive du noyau caudé sur la réactivité réflexe du système pyramidal chez le Chat.* Note (*) de MM. **Pierre Buser**, **Horacio Encabo** et **Pinchas Borenstein**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait que chez l'animal en narcose profonde au chloralose et, dans une moindre mesure, sur la préparation curarisée non anesthésiée, des stimulations extéroceptives diverses — somatiques, visuelles, acoustiques — ainsi que la stimulation électrique d'un certain nombre de noyaux thalamiques, sont susceptibles de provoquer par réverbération au niveau de l'écorce motrice, des décharges corticifuges dans le tractus pyramidal ([1]) à ([5]). En utilisant dès lors comme témoin fonctionnel la réactivité corticospinale aux stimulus « réflexogènes » (d'origine périphérique ou centrale), nous avons cherché si l'action « inhibitrice » du noyau caudé, souvent objectivée par ses effets sur les phénomènes moteurs ([6]) à ([12]), ou électrocorticaux ([13]) ([14]), se trouvait confirmée dans le cas particulier de la mise en jeu réflexe du tractus pyramidal.

Ces expériences sont effectuées sur préparations soit profondément anesthésiées au chloralose, soit non anesthésiées, curarisées puis placées sous respiration artificielle. L'exploration oscillographique porte simultanément sur le cortex moteur et sur le tractus pyramidal correspondant, dans ce dernier cas par électrodes bipolaires introduites au niveau bulbopontique. Les stimulations périphériques sont du type courant (choc électrique appliqué à la patte, illumination brève, son bref); les stimulations électriques centrales (thalamiques et caudées) sont appliquées par électrodes bipolaires stéréotaxiques. Les dispositifs de stimulation et de dérivation relèvent de l'équipement neurophysiologique habituel.

Résultats. — Sur l'un ou l'autre type de préparation, la stimulation de la tête du noyau caudé par choc isolé, ou à cadence lente, évoque, on le savait déjà ([15]), ([16]), ([17]), des réponses d'allure variable, souvent négatives ([18]), au niveau du cortex ipsilatéral moteur, mais qui ne s'accompagnent ([17]) d'aucune activation notable du tractus pyramidal correspondant (*fig.*, Cd); en somme la réaction du cortex moteur à une volée d'origine caudée apparaît qualitativement différente de celle que peuvent susciter des influx afférents d'origine soit périphérique, soit thalamique.

La stimulation caudée, qui n'active donc pas elle-même le tractus pyramidal, nous est apparue par contre susceptible de conditionner, dans le sens d'une suppression, l'effet d'une volée afférente au cortex moteur normalement évocatrice d'une décharge pyramidale. C'est ce que nous paraissent bien illustrer des expériences dans lesquelles l'incitation réflexogène, périphérique ou thalamique, isolément efficace (*fig.*, P, S, etc.) est précédée, à intervalle de 50 ms environ, par une stimulation électrique, par choc isolé ou par salve brève, de la tête du noyau caudé (*fig.*, Cd + P,



Exemples de suppression, par stimulation de la tête du noyau caudé, de décharges pyramidales réverbérées d'origine périphérique ou centrale.

Sur chaque cliché, dérivation simultanée dans une pyramide pontique (tracé supérieur) et sur le cortex moteur correspondant (tracé inférieur). La stimulation électrique conditionnante sera toujours appliquée sur le noyau caudé ipsilatéral.

Trois premières lignes : Conditionnement, dans trois expériences différentes, des décharges pyramidales suscitées par des stimulations périphériques sur préparations chloralosées (P, choc électrique à la patte postérieure ipsilatérale; S, clic bref; L, éclair).

Premier groupe de clichés (P, S ou L) : existence, dans chaque cas, d'une réponse à la stimulation sensorielle isolée (celle-ci repérée par un triangle).

Deuxième groupe de clichés (Cd) : existence d'une réponse corticale à la stimulation électrique, isolée ou par salve, de la tête du noyau caudé, mais absence de décharge pyramidale caractéristique.

Troisième groupe de clichés (Cd + P, Cd + S, Cd + L) : suppression plus ou moins complète de la décharge pyramidale lorsque le stimulus sensoriel est précédé par une stimulation du caudé. Destinée variable de la réponse sensorielle corticale.

Quatrième groupe de clichés (P, S ou L) : contrôles consécutifs de l'effet de la stimulation sensorielle à nouveau appliquée isolément.

Quatrième ligne : Préparation curarisée non anesthésiée.
Cm : Réponses pyramidale et corticale à la stimulation du centre médian ipsilatéral.
Cd : Effet cortical et absence d'effet pyramidal de la stimulation de la tête du noyau caudé ipsilatéral.

Cd + Cm : Suppression de la décharge réflexe à la stimulation du centre médian, par précession de la stimulation du caudé.
Cm à droite : Contrôle.

Cd + S, etc.). Au sujet de la nature de ce phénomène, que nous désignons provisoirement par suppression, tout indique qu'il s'agit d'une inhibition. Toutefois, la réalité d'un tel processus reste à démontrer et le niveau du névraxe où il s'exerce à identifier.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. D. ADRIAN et G. MORUZZI, *J. Physiol.*, London, 97, 1939, p. 153-199.
(2) Y. M. LIU et E. SHEN, *Acta Physiol. Sinica*, 22, 1958, p. 126-130.
(3) P. BUSER et P. ASCHER, *Arch. ital. Biol.*, 98, 1960, p. 123-164.
(4) J. M. BROOKHART et A. ZANCHETTI, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 8, 1956, p. 427-444.
(5) A. ARDUINI et D. G. WHITLOCK, *J. Neurophysiol.*, 16, 1953, p. 430-436.
(6) F. A. METTLER, H. W. ADES, E. LIPMAN et E. A. CULLER, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 41, 1939, p. 984-995.
(7) K. AKERT et B. ANDERSON, *Acta physiol. scand.*, 22, 1951, p. 281-298.
(8) R. HODES, S. M. PEACOCK et R. G. HEATH, *J. comp. Neurol.*, 94, 1951, p. 381-408.
(9) J. P. SEGUNDO, E. F. MIGLIARO et J. A. ROIG, *J. Neurophysiol.*, 21, 1958, p. 391-399.
(10) K. SASAKI, A. NAMIKAWA et M. MATSUNAGA, *Jap. J. Physiol.*, 10, 1960, p. 403-413.
(11) J. R. STEVENS, C. KIM, S. KOREA et P. D. MAC LEAN, *Arch. Neurol.*, 4, 1961, p. 47-54.
(12) E. A. SPIEGEL et E. G. SZEKELY, *Arch. Neurol.*, 4, 1961, p. 55-66.
(13) W. UMBACH, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 199, 1959, p. 553-572.
(14) R. SPEHLMANN, O. D. CREUTZFELDT et R. JUNG, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 201, 1960, p. 332-354.
(15) T. SHIMAMOTO et M. VERZEANO, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 278-288.
(16) N. STOUPEL et C. TERZUOLO, *Acta Neurol. Belg.*, 54, 1954, p. 239-248.
(17) D. P. PURPURA, E. M. HOUSEPIAN et H. GRUNDFEST, *Arch. ital. Biol.*, 96, 1958, p. 145-167.
(18) En dérivation corticale monopolaire.

(Laboratoire de Neurophysiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Corpuscules de Stannius et reproduction chez l'Anguille mâle.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'hypertrophie et les signes histologiques et histochimiques d'une stimulation des corpuscules de Stannius de l'Anguille ♂ mûre après un traitement par les prolans (eau de mer) ou la TSH (eau douce) sont décrits. Une hypothèse est émise selon laquelle ces organes joueraient un rôle au cours de la reproduction, peut-être dans la régulation du métabolisme hydrominéral.

La fonction des corpuscules de Stannius reste très discutée. Si certains auteurs ([1]), ([2]) n'ont pu y déceler de corticostéroïdes, Fontaine et Leloup-Hatey ([3]) ont mis en évidence la présence de quantités notables d'hydrocortisone et de corticostérone chez *Salmo salar*, et des variations de leur ascorbie ([4]) en relation avec la reproduction. Leur structure n'est pas nettement modifiée après hypophysectomie, corticotrophine (ACTH) ([5]), ([6]), mais Rasquin ([7]) signale une variation de leurs phospholipides en relation avec les processus d'osmorégulation chez *Astyanax mexicanus*. Décrivons ici leur aspect chez les anguilles ♂, fluentes, soit après injection de prolan [technique de Fontaine ([8])], en eau de mer à 23°C, soit après injection d'hormone thyréotrope [TSH, ([9]), ([17])] en eau douce à 21°C, le poids des animaux variant de 22 à 75 g.

Chez l'Anguille argentée ♂, en eau douce, les corpuscules sont composés de cellules groupées en petits follicules avec une lumière centrale renfermant des gouttelettes de glycogène. Elles contiennent de fines granulations mucopolyosidiques colorables par l'acide périodique-Schiff (PAS), le bleu d'aniline, le bleu d'alizarine, et d'abondants phospholipides, un noyau ovale, un nucléole peu visible. Le volume des deux corpuscules varie de 0,26 à 0,75 µl/100 g.

Chez les anguilles en eau de mer, nous retrouvons la raréfaction des phospholipides signalée chez *Astyanax* ([7]). Peu modifiée au début, leur structure folliculaire tend à évoluer vers celle de cordons compacts au centre de l'organe, après cinq mois, sans variation nette de volume; les animaux sont flasques.

Chez les neuf ♂ mûrs injectés de prolan en eau de mer, on note une certaine hypertrophie des corpuscules, le volume variant de 1,05 à 2,23 µl/100 g. Des cellules claires, prismatiques, disposées perpendiculairement aux cloisons conjonctives, ont un cytoplasme peu colorable et l'apex parfois vacuolisé, d'autres encore riches en mucopolyosides, fusiformes ou triangulaires, non colorables par le bleu alcian, sont plutôt centrales, réparties sans ordre ou en tourbillons; elles n'ont pas les caractères dégénératifs décrits chez l'Anguille âgée ([11]) ou chez *Oncorhynchus* ([2]). Les noyaux ronds et clairs renferment un gros nucléole; il y a quelques

mitoses. La lumière centrale réduite conserve des traces de glycogène.

Chez les 11 anguilles injectées de TSH en eau douce, fluentes, l'hypertrophie est très marquée (volume variant de 1,7 à 4,06 μl/100 g). sans relation étroite avec le rapport gonosomatique (RGS : 1,5 à 8,22). Les follicules sont beaucoup plus grands ou remplacés par des cordons anastomosés et massifs, avec de volumineuses cellules palissadiques périphériques ou disposées en rosace au centre. Le cytoplasme de toutes ces cellules est très clair, réagit négativement avec le PAS et les bleus acides, le glycogène est rare ou absent. Les mitoses sont souvent nombreuses, jusqu'à 10-12 par coupe. Les lipides soudanophiles, peu abondants chez les témoins, présentent une augmentation notable qui peut être reliée à la vacuolisation cellulaire. Les phospholipides deviennent rares. Cette décharge, signalée dans la surrénale du Rat ([12]) après injection d'ACTH, traduit une stimulation cellulaire. L'interprétation de Rasquin ([7]) selon laquelle leur accumulation indique une activation, reste donc discutable, du fait aussi qu'elle s'observe après des traitements très variés. L'activité mitotique et la disposition palissadique des cellules bordantes hypertrophiées apparaissent après six à huit injections de TSH. Or, après ce délai, les cellules gonadotropes de l'hypophyse sont en cours de multiplication et de différenciation, mais leur activité sécrétrice et excrétrice paraît encore réduite, sinon nulle. L'organe de Syrski évolue déjà en testicule.

Nous avons cherché à reproduire ces modifications : la prolactine détermine seulement une activité mitotique temporaire; l'ACTH augmente passagèrement les mucopolyosides de certaines cellules, stimule un peu l'activité mitotique et en 15 jours la structure cordonale compacte est esquissée, mais l'ACTH utilisée s'est révélée fortement thyréostimulante chez l'Anguille, et cette contamination probable ne permet pas de conclure à une action de l'ACTH. Une thyroxinisation de 45 jours reste aussi sans effet net sur les gonades et la structure des corpuscules. L'hyperactivité décrite paraît donc liée à la reproduction car elle s'observe après deux traitements différents, mais ce lien est délicat à préciser.

On sait que chez les Salmonidés l'hyperthyroïdie s'accompagne d'une chute du chlore du muscle ([13]) et que la thyroxinisation augmente son excrétion, surtout lors du jeûne; ceci s'observe en eau douce et persiste, atténué, en eau de mer diluée ([14]). Le frai coïncide aussi avec une chute du chlore et une élévation de la teneur en eau du muscle ([15]). Chez l'Anguille ♀, une hypochlorémie, divers signes de déminéralisation, une augmentation de la teneur en eau du muscle et du coefficient lipocytique et une activation thyroïdienne accompagnent certaines valeurs élevées du RGS ([10]). En eau douce, l'injection d'urine de Femme enceinte au ♂ argenté élève aussi la teneur en eau du muscle et O. Callamand rappelle les observations de Pérard sur le « Congre caoutchouc », ♀ mûres dont les tissus sont très riches en eau.

Or, l'Anguille ♂ mûre en eau de mer possède une chair flasque; chez

le ♂ mûr en eau douce, la thyroïde est extrêmement stimulée et la flaccidité des tissus très accusée, la maturité sexuelle et la nature du traitement intervenant toutes deux pour provoquer vraisemblablement une perte de chlore et une rétention d'eau tissulaire, en plus de l'action du jeûne complet et d'une température élevée favorisant sa déminéralisation [10]. L'hypothèse suivante peut être formulée : l'hypertrophie des corpuscules, plus marquée en eau douce, suggère qu'ils peuvent jouer un rôle dans la lutte contre le déséquilibre hydrominéral lié à la reproduction. Cette hyperactivité est à rapprocher de celle simultanément observée au niveau de l'interrénal antérieur du ♂ mûr, plus intense également en eau douce, et accompagnée de modifications histochimiques. Cette hypothèse est voisine de celle émise par Fontaine et Leloup-Hatey [3] selon laquelle les corpuscules de Stannius pourraient être l'homologue de la zone glomérulaire corticosurrénalienne; elle reste à vérifier, rappelons toutefois que leur ablation est suivie d'œdème avec perte de sodium chez *Sicyases* [[16] et Communication personnelle].

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. G. PHILLIPS et M. J. MULROW, *Nature*, 184, 1959, p. 558.
(2) P. FORD, *Comparative Endocrinology*, A. Gorbman, 1958, p. 728-734.
(3) M. FONTAINE et J. LELOUP-HATEY, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 468-469.
(4) M. FONTAINE et J. HATEY, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 725-730.
(5) P. RASQUIN, *J. exper. Zool.*, 117, 1951, p. 317-357.
(6) W. CHAVIN, M. OLIVEREAU, *Comparative Endocrinology*, 1958, p. 733.
(7) P. RASQUIN, *Biol. Bull.*, 111, 1956, p. 399-409.
(8) M. FONTAINE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1312.
(9) M. OLIVEREAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3660.
(10) O. CALLAMAND, *Ann. Inst. Océan.*, 21, 1943, p. 361-440.
(11) G. BOBIN, *Arch. Zool. exper. Gen.*, 86, 1949, p. 1-7.
(12) E. G. RENNELS, *Anat. Rec.*, 112, 1952, p. 509-528.
(13) M. FONTAINE, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2477.
(14) M. M. BARADUC, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 303-305.
(15) M. FONTAINE, résultats inédits.
(16) F. F. VARGAS et J. B. CONCHA, *Invest. Zool. Chil.*, 3, 1957, p. 88-95.

(17) TSH Parke-Davis (Detroit), 2,5 ou 5 U. USP/mg par jour ou tous les deux jours; elle est contaminée par des hormones gonadotropes.

Prolactine Armour NIH PS 3 ovine, injection quotidienne de 1 mg.

ACTH cortrophine endopancrine renfermant moins de 5 mU. USP de TSH par unité Sayers d'ACTH évalués sur le Rat, 12,5 ou 25 U. I. par jour.

(Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique, Paris.)

NUTRITION. — *Modifications corporelles entraînées par l'anabolisme gravidique chez la Truie.* Note (*) de MM. **Emmanuel Salmon-Legagneur** et **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de la gestation la Truie présente un anabolisme important. Celui-ci s'accompagne toutefois d'une diminution relative des tissus riches en graisse et de certains organes de la cavité abdominale.

La réalité de l'anabolisme gravidique a été clairement montrée pour un certain nombre d'espèces (2). Toutefois cet anabolisme n'a été jusqu'à présent que peu étudié chez le Porc. Or, ce phénomène pourrait prendre un relief particulier chez cette espèce multipare dont la rapidité de croissance et l'aptitude à la lipogenèse sont par ailleurs bien connues. Nous avons voulu préciser ce point et, à cet effet, nous avons utilisé 40 truies adultes de race Yorkshire Large White, pesant en moyenne 200 kg au moment de l'accouplement. Toutes ces truies avaient déjà porté au moins une fois et recevaient pendant toute l'expérience une même nourriture équilibrée distribuée *ad libitum.* Après une période de restauration de 20 jours depuis le dernier sevrage, ces truies étaient fécondées et réparties en cinq lots de huit truies pesant un même poids moyen au temps 0 de l'expérience (accouplement). Ces animaux étaient ensuite sacrifiés à différents stades de gestation. L'un des lots sacrifié au temps 0 servait de témoin initial. Un deuxième lot témoin de huit truies non gestantes, d'un poids moyen de 238 kg, était en outre constitué *a posteriori;* il était destiné à comparer la composition corporelle de truies en fin de gestation, déduction faite du contenu de l'utérus, à celle de truies non gestantes de même poids.

Anabolisme gravidique global. — Par rapport au poids initial, les truies en fin de gestation (101e jour) présentent un gain total de 52 kg qui se répartit ainsi : 14,9 kg pour les produits de la conception (fœtus, placenta), soit 29 % du gain total, et 37 kg pour la mère, soit 71 % du bénéfice. L'essentiel du gain maternel (30 kg) concerne la carcasse (muscle, os, graisse).

Ainsi, non seulement la Truie gravide est capable de réaliser à son profit des gains substantiels mais encore, contrairement à ce qu'ont pu penser certains auteurs (3), (4), ce bénéfice corporel propre peut excéder très largement celui des produits de la conception et des organes de reproduction proprement dits (utérus). Ce phénomène prend toute son importance lorsque la comparaison est faite non plus sur le plan pondéral, mais sur la base de l'énergie ou de l'azote retenus. Dans notre expérience, le calcul montre que 94 % de l'énergie et 75 % de l'azote retenus au cours de la gestation l'ont été au profit de l'organisme maternel. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux que nous avions pu observer sur la Ratte (5).

Évolution. — Au cours de la gestation, les différentes masses corporelles présentent des variations, comme le montre le tableau suivant :

	Témoins. non gestants.		Gestantes. Stades de gestation.			
			22 jours.	49 jours.	77 jours.	101 jours.
Poids vif (kg)	200	238	214,2	225,1	237,0	252,0
Carcasse éviscérée (kg)	163,4	193,5	167,8	177,5	185,6	193,5
Utérus (kg)	1,4	1,6	2,2	3,0	4,2	5,0
Fœtus (kg)	0	0	0,1	0,4	5,4	10,9
Placenta (kg)	0	0	0,1	1,0	2,3	2,6
Liquides (kg)	0	0	1,8	3,6	2,3	2,1
Appareil respiratoire (kg)	2,8	3,3	2,8	2,8	3,1	3,1
Foie (kg)	2,4	3,0	2,8	2,9	2,7	2,9
Estomac (kg)	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2
Intestins (kg)	5,8	6,8	6,3	6,2	5,8	6,1
Mésentère + Epiploon (kg)	2,9	4,1	2,7	2,8	3,3	3,1
Gras périrénal (kg)	6,6	8,4	6,8	6,7	6,5	6,0
Gras dorsal (demi-bardière) (kg)	13,4	18,4	14,2	17,0	17,0	16,1

L'augmentation régulière du poids vif résulte essentiellement du développement de la carcasse, qui apparaît dès les premiers stades de gestation, et de l'utérus gravide (utérus et fœtus), dont l'importance s'accroît surtout en fin de gestation. Par contre, on note très peu de variations pour la plupart des autres viscères. Il arrive même que certains organes chargés de graisse, comme les tissus périrénaux, présentent une certaine diminution dès le début de la gravidité et que d'autres, comme les dépôts sous-cutanés dorsaux (bardière) accusent une baisse pendant le dernier quart de la gestation après s'être accrus au début. Cette évolution tout à fait particulière du compartiment lipidique corporel de la Truie gestante est à rapprocher de celle signalée chez la Ratte (2), (6).

Composition relative des gestantes. — Par rapport à des témoins non gestants de même poids, on constate chez la Truie gestante certaines modifications corporelles.

On note en premier lieu que, pour un même poids éviscéré, il y a moins de tissu adipeux chez la gestante. Par exemple, les tissus gras sous-cutanés accusent une diminution de 12 % et les tissus gras internes une diminution de 26 %. Par ailleurs, si certains organes, comme l'utérus, ont un développement important chez la gestante (+ 3,4 kg), cette augmentation est compensée par une diminution des autres organes de la cavité abdominale. Le poids de l'intestin diminue de 11 %, celui de l'estomac de 7 % et celui du mésentère de 28 %. En valeur absolue, il y a équilibre entre l'augmentation de l'utérus et la diminution des autres viscères.

Conclusions. — La gestation s'accompagne chez la Truie d'une prise de poids importante, dont la majeure partie est affectée à la constitution de tissus corporels. Cet anabolisme gravidique a lieu tout au long de la gestation, mais affecte très peu le développement de certains organes

(organes de la cavité abdominale) qui présentent même, en valeur relative, une diminution par rapport à des témoins non gestants. De même, si en valeur relative la Truie gravide en fin de gestation est moins grasse que la Truie témoin de même poids, ceci semble résulter du faible taux de dépôt des lipides au cours de la gestation et aussi d'une mobilisation de ces lipides en fin de gestation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) Avec la collaboration technique de J. Rettagliati et A. Kmoisant.

(2) G. Bourdel, *Thèse*, Paris, 1960.

(3) H. H. Mitchell, W. E. Carroll et T. S. Hamilton, *Bull. Agr. Exp. Sta.*, 1931, p. 375.

(4) J. Moustgaard, *Reproduction in domestic animals*, Acad. Press, London, 1958.

(5) E. Salmon-Legagneur, J. Périsse et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1921.

(6) G. H. Beaton, J. Beare, M. H. Ryu et E. N. Mc Henry, *J. Nutrit.*, 54, 1954, p. 291.

(*Station de Recherches sur l'Élevage du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise*
et *Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Le mécanisme normal de la mitose pendant la segmentation de l'œuf d'Urodèle.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Le mécanisme des mitoses de segmentation révèle une série de transformations intriquées, plusieurs changements d'activité des centrioles, qui se reflètent dans l'état des centrosphères, et dans l'attraction ou la répulsion de la chromatine, une rotation à 90° du noyau à la prophase, enfin des relations complexes entre les asters, le cytosquelette et le cortex. La plupart des phénomènes apparus rapidement sont préparés un certain temps à l'avance.

Le cycle de la seconde mitose de segmentation dans les œufs de *Pleurodeles waltlii* Michah., fixés, coupés et colorés suivant nos méthodes [1], révèle une intrication de phénomènes complexes assez mal connus.

1. *Entre la fin de la première télophase et la fin de la prophase suivante.* — A. Le *noyau* subit d'abord un *étirement* (0 à 15 mn après le premier présillon) (*fig.* 1 et 2), puis un *gonflement* (15 à 35 mn) (*fig.* 3 et 4), enfin un aplatissement du côté des pôles (*fig.* 5 et 6), témoin d'une période de *répulsion* (35 à 45 mn). Les deux dernières périodes se chevauchent plus ou moins suivant les cas (cf. *fig.* 4 et 5). Le gonflement n'est que la continuation de l'hydratation télophasique, facteur de la fusion des « caryomères » et des « gonomères ». Pendant la prophase une *rotation à* 90° *du noyau*, par rapport au nouvel axe polaire (cf. *fig.* 2, 3, 5 et 6), amène les gonomères et par conséquent les futurs chromosomes dans une position telle que dans la prochaine métaphase, les centromères soient déjà « coorientés » par rapport aux deux nouveaux pôles, le nouvel axe mitotique étant à 90° du précédent. Ce fait illustre clairement la *continuité de position* des chromosomes dans le noyau, puisque c'est ce dernier qui se met en place et non les chromosomes qui se déplacent à l'intérieur du noyau. A la fin de la prophase, le suc nucléaire s'éclaircit brusquement et devient moins bleu par le bleu de méthyle (*fig.* 6), tandis que les chromosomes, rouges par la safranine, apparaissent distinctement et qu'il se forme un réseau non chromatique, également coloré par le bleu de méthyle (« réseau bleu »).

B. Les *centrosphères* sont allongées suivant l'axe mitotique chaque fois qu'il y a attraction, parfois obliques quand elles sont retenues en dehors de l'axe du noyau par des desmoses (0 à 5 mn) (*fig.* 1), mais elles s'arrondissent quand l'attraction fait place à la répulsion (*fig.* 5 et 6); en même temps elles grossissent et s'enrichissent en matériel, tandis que l'aster se développe (cf. *fig.* 4, 5 et 6). La distance entre les pôles, qui s'est allongée depuis la division des centrosphères (fin de l'anaphase précédente) jusqu'au milieu de la prophase, *se raccourcit* à la phase de répulsion (*fig.* 5) ou tout au moins cesse de croître jusqu'à la deuxième partie de la métaphase.

2. La *prémétaphase* (45 à 50 mn) continue la phase de répulsion en ce qui concerne ces différents phénomènes. Le noyau tend à s'aplatir en galette et cette tendance augmentera dans les mitoses ultérieures, en même temps que la longueur moyenne des fuseaux diminuera. Une zone claire apparaît autour du noyau; les fibres du fuseau sont repoussées par l'issue du liquide à travers la membrane nucléaire (*fig.* 6). Ensuite cette dernière disparaît. La régression périphérique de l'appareil achromatique commence.

A l'intérieur du noyau les chromosomes, plaqués contre la membrane peuvent subir l'action des pôles. Le réseau bleu, qui s'en distingue mieux à ce moment, va participer à la formation de l'équateur du fuseau.

3. La *métaphase* (50 à 65 mn) peut être divisée en deux parties :

A. Au début (*fig.* 7), le fuseau est large, les centrosphères rondes, souvent plus denses à leur périphérie, les « formations chromatoïdes » ne sont pas attirées par les pôles.

B. A la fin (*fig.* 9), le fuseau est allongé et étiré, les centrosphères s'allongent aussi suivant l'axe mitotique, les formations chromatoïdes s'étalent, tendent à se dissocier et s'étirent vers les pôles en « grappes de raisins ».

Pendant cette deuxième partie de la métaphase, l'attraction anaphasique a déjà commencé; cependant, les chromosomes ne peuvent y répondre, parce que leurs centromères ne sont pas encore divisés. Mais il n'en est pas de même pour les formations chromatoïdes, qui ne sont pas retenues à l'équateur. *L'attraction vers les pôles précède donc la division des centromères et sans doute la détermine;* d'autre part, elle ne s'exerce pas spécifiquement sur eux.

Enfin la régression de l'appareil achromatique se poursuit (comparer *fig.* 2 à *fig.* 7, 8 et 9).

4. L'*anaphase* (65 à 75 mn) :

A. Pendant sa première partie l'allongement du fuseau continue, en même temps que la régression des asters par leur périphérie.

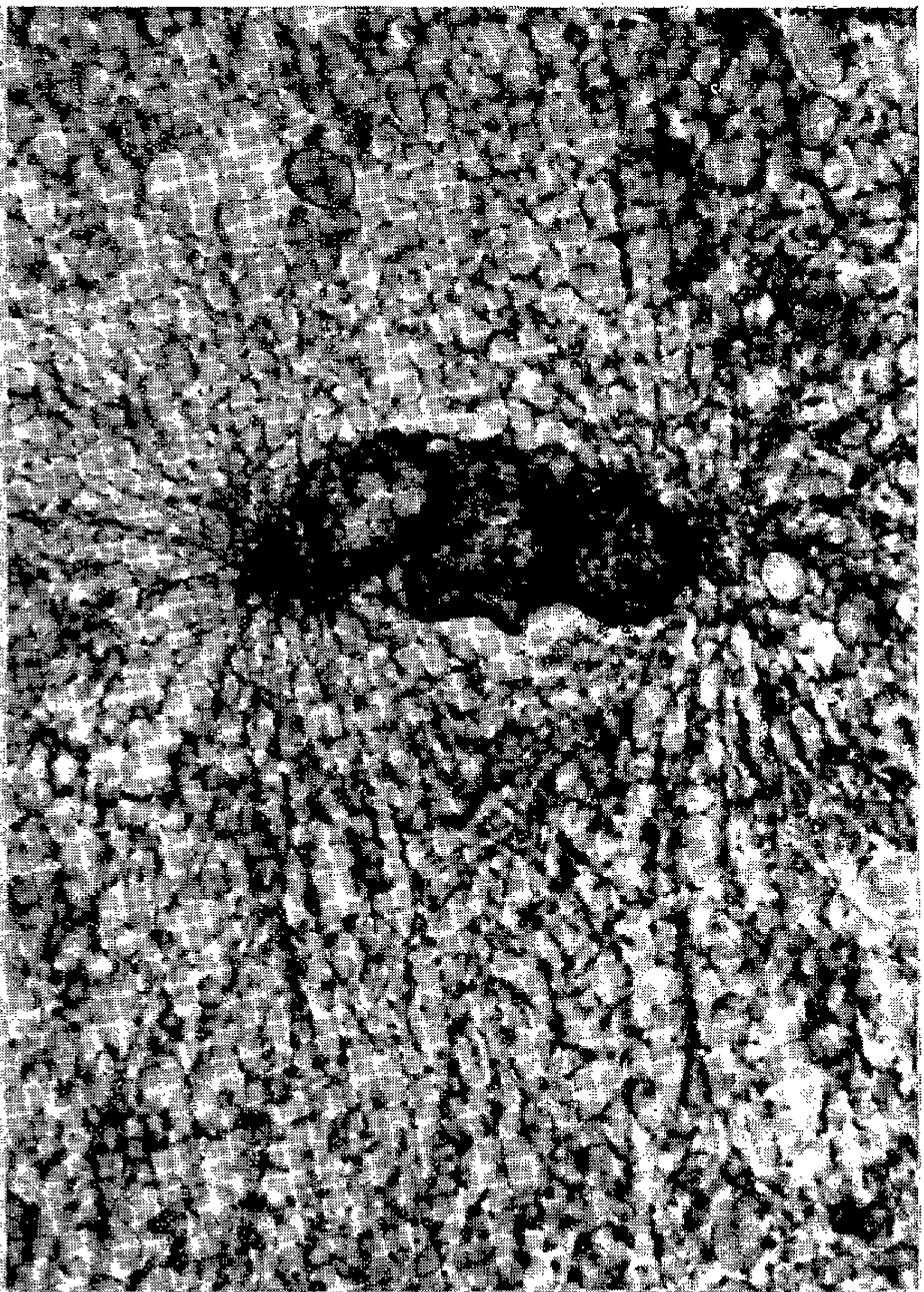
B. Pendant sa deuxième partie la régression des fibres gagne l'équateur du fuseau. De toutes façons, elle se fait par un pelotonnement de l'extrémité des fibres, comme des cheveux lorsqu'on les brûle.

Explication des figures.

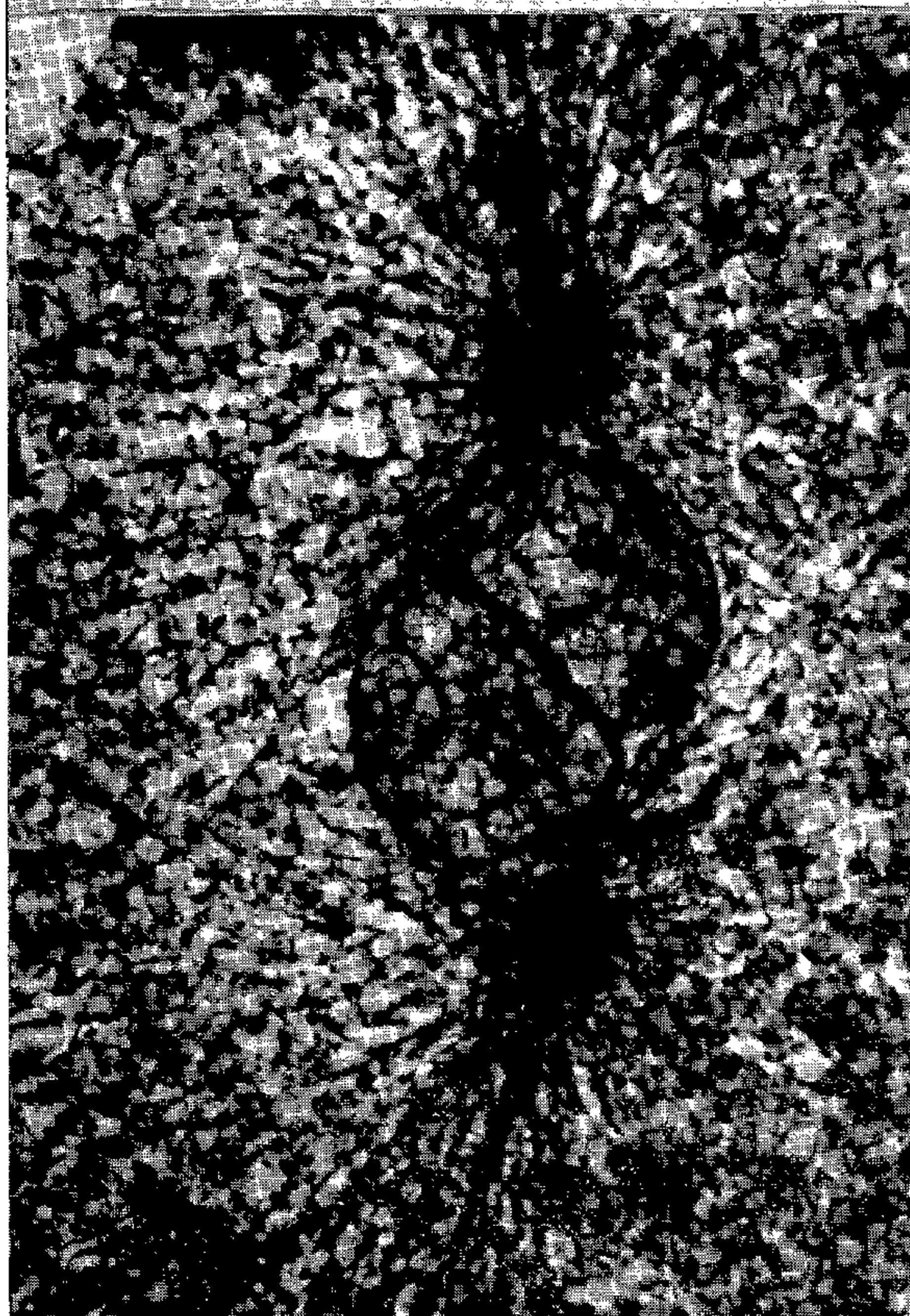
Fig. 1. — Œuf coloré par la méthode de Flemming.
Fig. 2 à 9. — Œufs colorés par la safranine-bleu de méthyle-orange G et photographiés avec un filtre orangé (sauf *fig.* 8).
Fig. 2 à 9, même grossissement.
Fig. 1. — 5 mn, *période d'étirement,* début.
Fig. 2. — 15 mn, *période d'étirement,* caryomères et gonomères transversaux, fibres prolongées dans le vitellus et entrecroisées vers l'équateur.
Fig. 3. — 25 mn, *période de gonflement,* gonomères en train de tourner.
Fig. 4. — 40 mn, *fin du gonflement,* suc nucléaire plus clair, gonomères encore obliques.



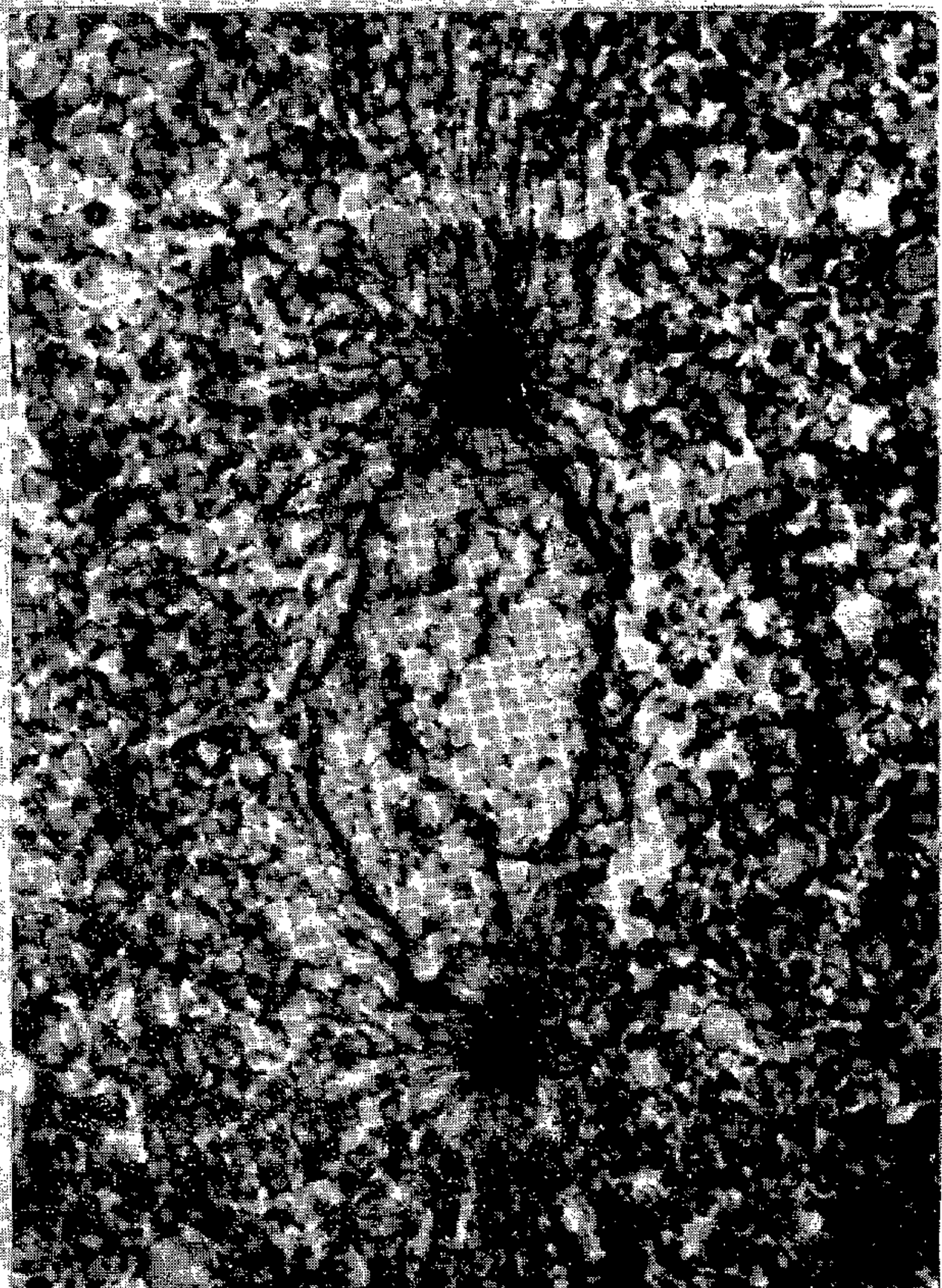
1



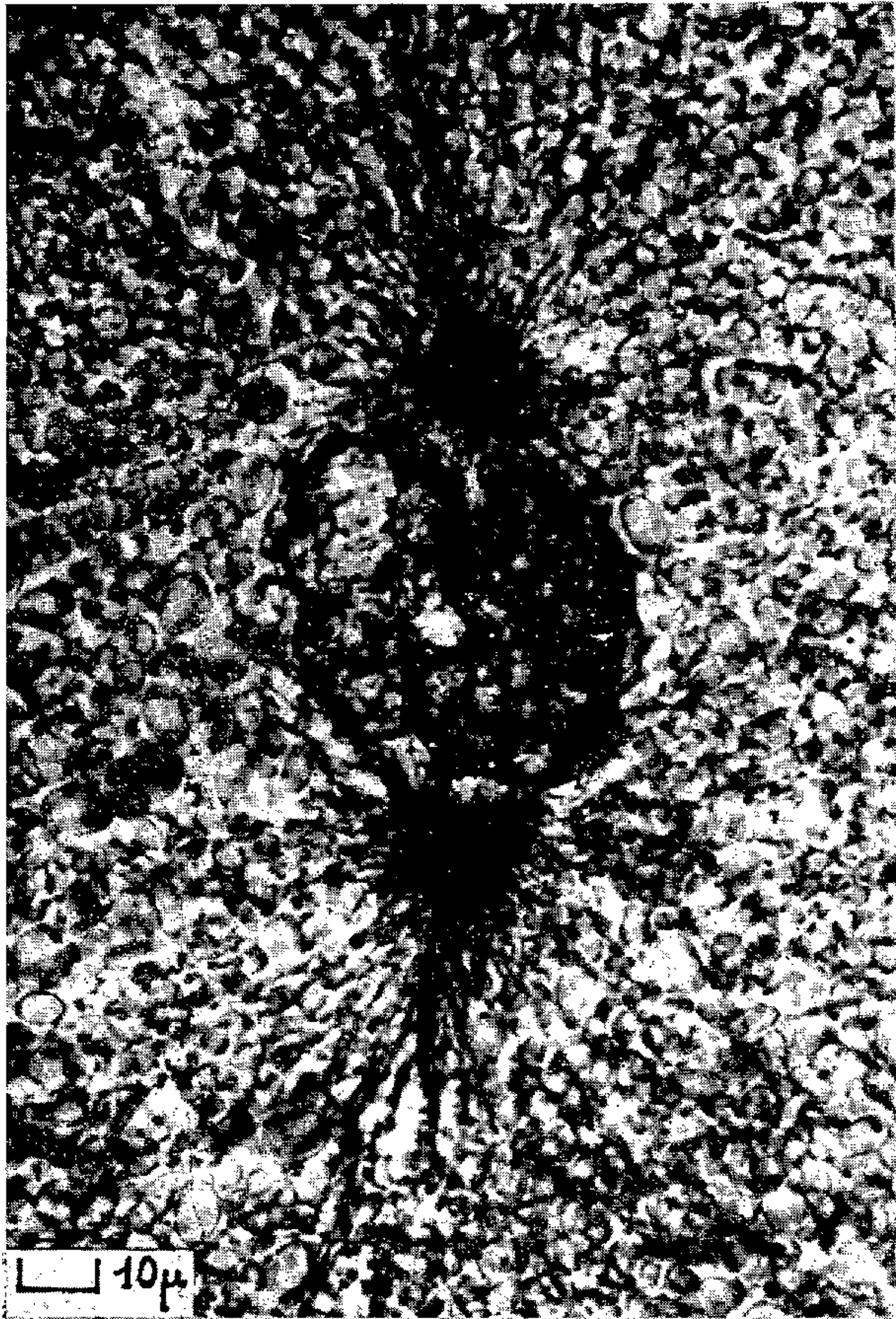
2



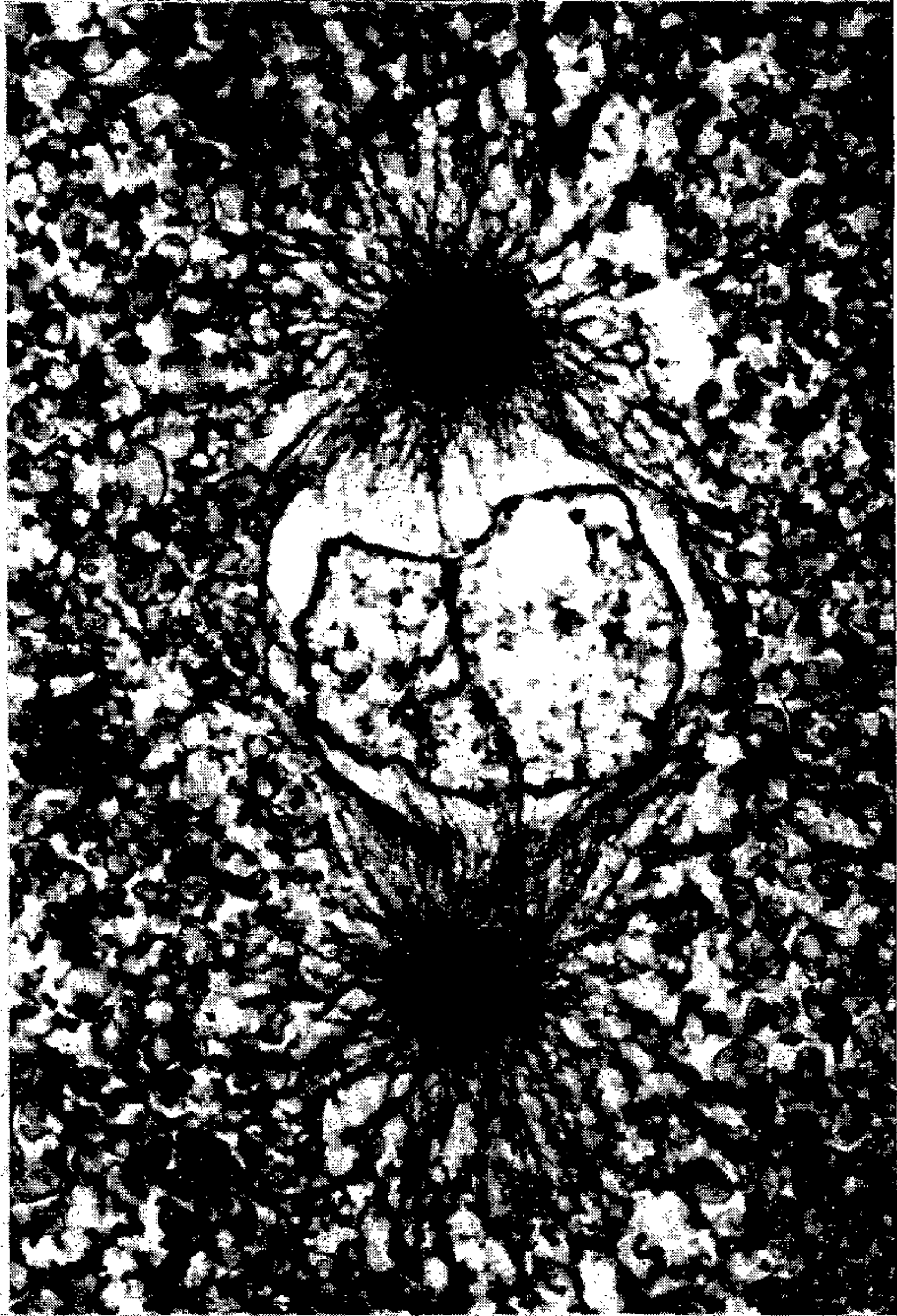
3



4



5


6


7


8


9

Fig. 5. — 40 mn (œuf plus avancé) gonomères ayant terminé leur rotation, début de répulsion.
Fig. 6. — 45 mn, *début de prémétaphase.*
Fig. 7. — 45 mn, *début de métaphase,* zone de régression des fibres, cytosquelette en déconnexion.
Fig. 8. — 50 mn, *milieu de métaphase* (filtre vert).
Fig. 9. — 60 mn, *fin de métaphase.*

Il faut remarquer que la partie du fuseau qui s'est formée en dernier lieu aux dépens du « réseau bleu » est la partie équatoriale; c'est aussi la partie la plus labile, puisqu'elle régresse la première; cette régression précède et sans doute détermine l'apparition de la « zone claire » [1].

Pendant la régression les radiations astériennes perdent leurs connexions avec l'architecture du blastomère (*fig.* 7). Il existe en effet depuis l'anaphase précédente un *cytosquelette*, orienté par l'aster, très colorable par le bleu de méthyle (*fig.* 2). Ce cytosquelette peut perdre son orientation soit spontanément comme ci-dessus, soit artificiellement, quand il est inhibé par un antimitotique. Cette « déconnexion » est certainement en relation avec l'aplatissement de la membrane (« relaxation »), quand la formation du sillon est terminée, tandis que l'orientation du cytosquelette, qui recommence à l'anaphase, est liée à la « contraction » de la membrane au début de l'invagination du sillon (Dan) [5]. Cette « contraction » favorise l'ingression du sillon, dont l'induction est due à la montée vers le cortex du « mur vitellin » [1].

5. *A la télophase* (75 à 95 mn), l'hydratation des chromosomes reprend. Elle est favorisée par l'hydratation du matériel qui entoure la centrosphère (transformation de granules PAS-positifs en vésicules).

Chaque inversion de l'activité des pôles annonce donc à l'avance un nouvel événement : le changement attraction-répulsion (prophase) annonce l'équilibre équatorial de la métaphase, le changement inverse (fin de métaphase) annonce le début de l'anaphase, un étirement transversal de la sphère (fin d'anaphase) correspond au contact des centromères avec les pôles, qui semble suivi d'une sorte de décharge et annonce la nouvelle mitose. Chaque fois la centrosphère change de forme, et ces changements reflètent probablement les changements d'ultrastructure du centriole.

Les transformations rapides du noyau et de la membrane sont aussi *préparées un certain temps à l'avance :* rupture de la membrane nucléaire par la tension du noyau en fin de prophase (éclaircissement), hydratation des chromosomes par la vésiculisation des granules autour de la centrosphère, cytodiérèse par la formation du mur vitellin.

(*) Séance du 29 mai 1961.

[1] P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.

[2] K. Dan, *Intern. Rev. of Cytol.*, 9, 1960, p. 321.

(*Laboratoire d'histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

BIOLOGIE. — *L'activité inductrice du broyat d'embryon de Poulet au cours de la régénération des yeux de la Planaire* Polycelis nigra. Note (*) de MM. **Théodore Lender** et **Victor Deutsch**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le broyat d'embryons de Poulet de 9 jours induit la régénération des yeux de *Polycelis nigra* en l'absence du cerveau. Le culot de la centrifugation à 20 000 t/mn est le plus actif.

Des travaux antérieurs (Lender, 1956) ([1]) ont montré que la régénération des yeux de la Planaire *Polycelis nigra* est induite par des organisines émises par le cerveau.

Pour disposer de quantités importantes de ces substances et pouvoir en faire l'étude, nous avons éprouvé le jus d'embryon de Poulet de 9 jours, connu comme stimulant la croissance des tissus.

Les yeux du bord latéral postérieur gauche de *Polycelis nigra* sont excisés sur une certaine longueur, ainsi que le cerveau. Ce dernier est opéré par la suite tous les deux ou trois jours. Les Planaires en expérience sont élevées à 20° dans un milieu préparé de la manière suivante. Des embryons de Poulet de 9 jours sont broyés dans l'eau à l'homogénéiseur « MSE ». Les broyats sont centrifugés à 50 000 t/mn pendant 20 mn pour éliminer les gros débris. Le surnageant est dilué avec de l'eau ordinaire de manière que 10 ml., milieu d'élevage pour quatre Planaires, contiennent le broyat d'un demi-embryon. La régénération des yeux dans le blastème marginal est suivie à la loupe binoculaire (G × 40). La présence ou l'absence du cerveau est contrôlée histologiquement, après fixation au milieu de Bouin, sur des coupes sériées de 5 μ, colorées à l'hématoxyline de Groat, associée au picro-indigo-carmin ou à l'éosine vert lumière.

Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

Planaires en expérience.	Planaires en fin d'expérience.	Régénération d'yeux.	Délai de régénération.	Absence de cerveau régénéré.	Cerveau régénéré.	Fréquence des résultats positifs.
25	15	12	6 à 10 jours	11	1 (100 μ)	0,73

Le surnageant obtenu par centrifugation à 5 000 t/mn d'un broyat d'embryons de Poulet de 9 jours induit la régénération des yeux en l'absence du cerveau.

Un premier fractionnement du surnageant actif obtenu est opéré par centrifugation à 20 000 t/mn pendant 20 mn. Le milieu d'élevage est renouvelé chaque jour. De la streptomycine à 0,04 % (concentration finale) est ajoutée pour éviter les putréfactions. Des expériences préliminaires ont montré que la streptomycine n'influence pas le déroulement de la régénération.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fraction utilisée.	Planaires en expérience.	Planaires en fin d'expérience.	Régénération des yeux.	Délai de régénération (jours).	Absence de cerveau régénéré.	Cerveaux régénérés.	Fréquence des résultats positifs.
Culot	24	20	19	5 à 9	16	3 { 130 μ, 155, 175	0, 8
Surnageant ...	24	16	4	5 à 7	3	1 (150 μ)	0,18

Les substances inductrices de la régénération des yeux se sont donc concentrées dans le culot de la centrifugation.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec les broyats de têtes de Planaires. Jusqu'à 10 000 t/mn, les organisines se concentrent dans le surnageant. Après centrifugation à 20 000 t/mn, le surnageant devient inactif et les organisines sont décelables dans le culot.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) TH. LENDER, *J. Embryol. exp. Morph.*, 4, 1956, p. 196-216.

(Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N. Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la démécolcine sur la régénération hétéromorphique chez la Planaire marine* Cercyra hastata (*O. Schm.*). Note (*) de Mlle **Charlotte Thibaud**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La Planaire triclade marine *Cercyra hastata* possède des facultés de régénération relativement limitées. La régénération antérieure ne s'observe que dans la région prépharyngienne. Quant à la régénération postérieure, elle est possible à tous les niveaux du corps; mais, aux niveaux les plus antérieurs, on observe de nombreuses anomalies. Immédiatement derrière les yeux, la régénération postérieure n'est normale que dans 5 % des fragments. 35 % ne régénèrent pas. Les autres fournissent, soit des régénérats incomplets sans pharynx (45 %), soit des têtes hétéromorphiques (15 %). Si la section transversale est pratiquée à égale distance des yeux et de la base du pharynx, on obtient 65 % de régénérations normales et 30 % de régénérations incomplètes sans pharynx avec ramifications intestinales en réseau irrégulier, mais pas d'hétéromorphose. A partir du niveau des ovaires, devant le pharynx, la régénération postérieure est normale dans presque tous les cas.

J'ai étudié sur cette régénération l'action de la démécolcine (désacétylméthylcolchicine) déjà utilisée par J. Doumain [1] sur *Dugesia subtentaculata* (Drap.), où son action s'est montrée analogue à celle de la colchicine, mais plus intense. *Cercyra* est beaucoup plus sensible que *Dugesia* et j'ai dû utiliser la dose de M/200 000. Les fragments, limités par une seule section transversale, ont été traités durant 24 h immédiatement après la section, puis replacés dans l'eau de mer normale.

Sur tous les fragments, qu'il s'agisse de la régénération antérieure ou postérieure, la démécolcine retarde notablement la cicatrisation, puis la croissance et la différenciation des régénérats : les durées correspondantes sont doublées ou triplées. De plus, on observe dans les fragments traités une particularité, qui est plus accentuée dans les régénérats postérieurs que dans les régénérats antérieurs : au début de sa croissance, le blastème affecte une forme bilobée avec échancrure centrale, qui ne semble pouvoir être attribuée à un retard de cicatrisation dans la région médiane. La forme du blastème se régularise par la suite, sauf dans les cas où le régénérat évolue vers l'hémihétéromorphose.

La démécolcine ne semble pas déterminer d'autre modification de la régénération antérieure. Elle exerce par contre une influence remarquable sur la régénération postérieure aux niveaux prépharyngiens, bien que la mortalité ne soit pas plus forte que dans les fragments non traités. Au niveau le plus antérieur, la régénération n'est jamais normale; la proportion de fragments qui ne régénèrent pas atteint 65 % et celle des hétéromorphoses de tête 25 %. Au niveau intermédiaire entre les yeux et les

ovaires, la fréquence des régénérats incomplets est sensiblement la même (30 %) que dans les témoins, mais on voit apparaître en grand nombre des hétéromorphoses de tête (33 %) et des hémihétéromorphoses (10 %). Dans ce dernier cas, la section produit d'un côté une tête, qui est d'abord asymétrique et, de l'autre côté, une queue qui peut acquérir un pharynx ou en rester dépourvue. A un niveau plus postérieur, j'ai encore obtenu une certaine proportion de têtes hétéromorphiques. L'hétéromorphose la plus postérieure a été observée sur une section passant entre les ovaires et le pharynx, alors que la souche régénérait un pharynx de polarité normale.

Ainsi, le traitement par la démécolcine augmente notablement la proportion des hétéromorphoses et hémihétéromorphoses au niveau le plus antérieur et provoque le développement de ces anomalies dans toute la région prépharyngienne à des niveaux du corps où elles n'apparaissent pas normalement. Ce résultat est à rapprocher de ceux qui ont été obtenus avec la colchicine par Mc Whinnie ([2]) sur *Dugesia dorotocephala*, avec la démécolcine par Kanatani ([3]) sur *D. gonocephala*, avec la colchicine et la démécolcine par Doumain ([1]) sur *D. subtentaculata*. Doumain a observé une augmentation de la fréquence des hétéromorphoses polaires de tête et la production d'hémihétéromorphoses antérieures et postérieures.

Il est possible que l'influence spécifique de la démécolcine sur l'hétéromorphose soit liée à son action antimitotique retardatrice de la croissance des régénérats. Quant à la production des hémihétéromorphoses, elle est très vraisemblablement en relation avec la bilobation des blastèmes indiquant une disjonction morphogénétique entre les deux moitiés du corps. Une réduction de l'activité du système nerveux localisant son action en regard des cordons nerveux explique peut-être cette bilobation caractéristique.

En résumé, la démécolcine détermine chez *Cercyra hastata* un retard de la cicatrisation et de la régénération et, pour la régénération postérieure aux niveaux prépharyngiens, une augmentation de la fréquence des hétéromorphoses et des hémihétéromorphoses.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. Doumain, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1453.
([2]) M. A. Mc Whinnie, *Biol. Bull.*, 108, 1955, p. 54.
([3]) H. Kanatani, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, sect. IV, 8, 1958.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération des péréiopodes de l'Isopode* Idotea baltica (*Aud.*). Note (*) de Mme **Antoinette Giordano**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération des péréiopodes d'*Idotea baltica* peut être obtenue après une extirpation totale comportant l'ablation de la plaque coxale et d'une partie du tergite. Cependant, après extirpation simultanée de plusieurs appendices consécutifs avec leurs plaques coxales, l'un des péréiopodes fait parfois défaut. L'extirpation complète du premier péréiopode donne lieu parfois à une régénération atypique « atavique » où la plaque coxale est remplacée par un article allongé.

1. Après une extirpation complète, comportant l'ablation de la plaque coxale, les péréiopodes d'*Idotea baltica* régénèrent facilement, la différenciation des régénérats s'effectuant en direction basifuge. L'ablation la plus large compatible avec la survie d'un certain nombre d'opérés comporte l'extirpation de l'appendice, de la plaque coxale et d'une partie du tergite. Elle est suivie d'une régénération qui ébauche toutes les parties manquantes dès la première mue post-opératoire. Ce résultat, qui confirme ceux qui ont été obtenus par R. Audoinot [1] sur *Sphæroma serratum* (Fab.), conduit à rejeter l'hypothèse d'un « territoire morphogénétique de régénération » limité à la région de l'appendice.

2. L'ablation de la plaque coxale seule, ménageant l'appendice, est suivie de régénération. A la première mue post-opératoire, l'appendice n'a pas subi de réduction et la petite cavité articulaire régénérée n'est pas coaptée à l'extrémité proximale du basis. Si l'on enlève d'un côté du corps la plaque coxale seule et, de l'autre côté, la plaque coxale avec l'appendice, le second régénérat est moins développé que le premier : la régénération de l'appendice influence donc la régénération de la plaque coxale.

3. Lorsqu'on extirpe avec leurs plaques coxales les deux péréiopodes d'un métamère et un péréiopode d'un métamère voisin, le régénérat de ce dernier est plus développé que les deux autres. Il semble donc qu'une inhibition mutuelle de croissance s'exerce entre les régénérats en développement sur un même métamère.

4. L'extirpation complète, avec leurs plaques coxales, de deux ou trois péréiopodes consécutifs d'un même côté du corps est mortelle pour une forte proportion des opérés. Les survivants peuvent régénérer normalement tous les appendices amputés; mais, dans environ 10 % des cas, on observe pour l'un des péréiopodes l'absence totale de régénération, même après plusieurs mues post-opératoires. Le péréiopode manquant peut occuper une position quelconque dans la série des appendices amputés. L'opération détermine une contraction durable du corps qui, en réduisant la surface tégumentaire disponible pour la régénération, représente sans doute la cause de l'anomalie. Ces faits sont à rapprocher de ceux qui ont été observés par J. Varèse [2] dans la régénération des antennes et antennules d'*Idotea*.

5. *Régénération atypique du premier péréiopode.* — Le premier péréiopode diffère des six suivants par la fusion totale, sans suture apparente, entre la plaque coxale et le tergite. Après une ablation intéressant l'appendice, la totalité de la région présumée coxale et une partie du tergite, on observe, dans 50 % des cas, une absence totale et durable de régénération, sans doute attribuable à la contraction réalisée lors de la cicatrisation de la blessure. Dans 20 % des cas, il se produit une régénération normale des parties amputées.

Enfin, dans environ 10 % des cas, on observe, dès la première mue post-opératoire, un curieux régénérat atypique. Une pièce allongée en direction dorso-ventrale est insérée sur le corps à son extrémité ventrale, où elle porte une cavité articulaire typique contenant un appendice régénéré normal. A son autre extrémité, libre et tronquée, cette pièce se termine par un disque régulier légèrement concave, dont le bord rappelle le bord latéral d'une plaque coxale. Cet organe s'allonge au cours des mues suivantes et peut atteindre une longueur comparable à celle du basis de l'appendice régénéré. Par ses connexions, il représente incontestablement un article coxal, qui a pris la forme allongée de la hanche d'un Arthropode sans plaque coxale différenciée. L'anomalie pourrait donc être rangée parmi les régénérations de type « atavique ».

Dans certains cas, l'article allongé est soudé au corps et le disque terminal dorsal peut se mettre en relation avec le tergite. Ces cas représentent des intermédiaires entre l'anomalie extrême et la disposition normale et justifient l'interprétation proposée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Audoinot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1239.

(2) J. Varèse, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3399.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *La synthèse de l'acide ribonucléique dans l'ovaire du Grillon.* Note (*) de M. **Michel Durand** et Mme **Colette Séréno**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans une Note précédente [1] les résultats de l'incorporation d'adénosine ^3H dans l'ovaire du grillon (*Gryllus bimaculatus*) ont été étudiés par autoradiographie [2] après un contact de 24 h entre la glande et le précurseur injecté. Après élimination de l'acidosoluble et contrôle par la DNase et la RNase, on avait montré que l'adénosine s'incorpore à l'acide ribonucléique (ARN) nucléolaire, chromosomique et cytoplasmique en quantités d'autant plus importantes que les cellules considérées participaient plus activement à la sécrétion des réserves vitellines. Il se produisait également une forte incorporation dans l'acide désoxyribonucléique (ADN), ce qui impliquait une transformation de l'adénosine en désoxynucléoside. Massive dans l'ADN des noyaux endopolyploïdes, cette incorporation était accompagnée de l'apparition d'une radioactivité faible, mais évidente, dans des structures cytoplasmiques de l'ovocyte sensibles à la DNase [3]. Il n'était cependant pas possible de préciser, après une telle durée d'incorporation, où avait commencé la synthèse de l'ARN, ni d'envisager les étapes d'un éventuel transfert de composés macromoléculaires depuis leur site de formation jusqu'à celui de leur fonctionnement [4]. Cette question est examinée ici, avec les mêmes techniques, mais en réduisant de 24 h à 5 et 15 mn la durée d'incorporation.

Adénosine libre et petits polynucléotides. — La radioactivité est répartie de la même façon après 5 et 15 mn qu'après 24 h : particulièrement intense à la fin de la période de grand accroissement cytoplasmique des ovocytes et au début de la vitellogenèse, elle est plus discrète avant et après ces stades. Intense dans les cellules folliculeuses à toutes les étapes de leur évolution, elle est plus particulièrement accusée au niveau des nucléoles. L'accumulation des précurseurs de la synthèse de l'ARN s'effectue donc peu avant la période de synthèse des réserves vitellines.

ARN cytoplasmique et ADN. — Deux différences notables apparaissent entre les résultats obtenus après incorporation brève et incorporation prolongée. La plus sensible réside dans l'absence de déviation du précurseur vers l'ADN. La forte radioactivité du noyau de certaines cellules folliculeuses (tous ne sont pas marqués) est entièrement supprimée par la RNase et peut être attribuée à l'ARN chromosomique. La transformation du ribonucléoside en désoxyribonucléoside, précédemment évoquée, résulte donc de réactions qui n'interviennent que secondairement, après la synthèse de l'ARN.

La deuxième différence, moins spectaculaire mais sans doute plus importante, réside dans la faiblesse ou l'absence de radioactivité cyto-

plasmique résistant à l'extraction perchlorique, tant dans les cellules folliculeuses que dans l'ovocyte. Après 24 h d'incorporation la radioactivité de l'ARN cytoplasmique était importante et se superposait à l'intense basophilie qui caractérise les structures associées aux synthèses protéiques. Après 5 à 15 mn, on ne trouve presque rien qui ne soit éliminé par l'acide perchlorique froid, sauf à la limite entre les ovocytes les plus âgés et leur épithélium folliculeux. Encore ne s'agit-il pas là d'une incorporation dans les acides nucléiques, car le marquage qui suit le tracé de la formation du futur chorion n'est pas sensiblement réduit par les hydrolyses enzymatiques. La faiblesse du marquage cytoplasmique peut-elle être interprétée comme un argument en faveur de la réalité du transfert de l'ARN synthétisé dans le noyau jusque dans le cytoplasme, matérialisant ainsi une forme possible du transfert de l'information génétique (4) ? Nos observations sur la synthèse de l'ARN ne s'y opposent pas.

ARN nucléaire. — Pendant la période de grand accroissement cytoplasmique des ovocytes, l'ARN du noyau des cellules de l'épithélium folliculeux est faiblement mais nettement marqué. La vésicule germinative des ovocytes jeunes est aussi légèrement radioactive. Dans les temps courts comme dans les temps longs, le noyau germinal ne paraît pas être le siège d'un important métabolisme des nucléosides puriques de l'ARN (5). Pendant la vitellogenèse, tandis que les cellules folliculeuses subissent les déformations précédemment décrites (1), et sont soumises à une endopolyploïdisation cyclique, la radioactivité se trouve pratiquement concentrée dans un certain nombre de noyaux, répartis irrégulièrement par petits groupes autour de l'ovocyte. Le marquage, entièrement supprimé par l'action de la RNase, peut se présenter sous les trois aspects suivants : 1° chromatine marquée et nucléole non marqué; 2° chromatine et nucléole également marqués; 3° chromatine non marquée et nucléole marqué. Dans les deux premiers cas la radioactivité la plus forte est associée à la chromatine périnucléolaire (6). On retiendra cependant qu'en raison de la fixation brutale par l'alcool acétique, cette disposition très suggestive est peut-être artificielle. Il n'est donc pas absolument certain que, dans le troisième cas, le marquage de la chromatine périnucléolaire soit inexistant. L'existence de ces trois types de dispositions montre que, dans un même noyau, la synthèse de l'ARN ne s'effectue pas partout au même moment. Sans pouvoir l'affirmer avec certitude, mais par analogie avec les données de Goldstein et Micou (7), il nous semble que c'est bien dans la chromatine que commence la synthèse de l'ARN.

Il n'y a pas de différences qualitatives entre les incorporations de 5 mn et celles de 15 mn. Cependant, après un quart d'heure, le marquage de l'ARN de la chromatine est plus important et l'on peut observer une faible radioactivité non acidosoluble dans le cytoplasme des cellules dont le noyau est marqué.

En résumé, ces observations montrent que, dans les cellules folliculeuses

au plus fort de leur activité métabolique, la synthèse de l'ARN se produit d'abord dans le noyau, puis, ultérieurement, dans le cytoplasme. Sans prouver la réalité d'un transfert d'ARN depuis le noyau jusque dans le cytoplasme, ces résultats plaident en sa faveur. L'adénosine ne participe à la synthèse de l'ADN que de façon tardive, et des expériences en cours préciseront si la synthèse de l'ARN nucléaire est ou non liée à une synthèse de l'ADN chromosomique.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) C. Séréno et M. Durand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2242.
(2) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
(3) M. Durand (sous presse).
(4) L. Goldstein et J. Micou, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 1-7.
(5) R. C. King et R. G. Burnett, *Science*, U. S. A., 129, 1958, p. 1674-1675.
(6) J. L. Sirlin et J. Jacob, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 283-293.
(7) L. Goldstein et J. Micou, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 301-303.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris*
et *Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France.*)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la limite absolue imposée par les fluctuations quantiques au seuil différentiel de luminance.* Note (*) de M. **Raymond Crouzy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La structure discontinue du rayonnement fixe une borne à la sensibilité de tout détecteur de radiations et Rose a fait application de ce principe à l'appareil visuel. Les conditions de validité implicitement contenues dans sa théorie sont analysées. Des mesures de seuil différentiel effectuées en s'efforçant de respecter ces conditions montrent que la vision humaine atteint effectivement cette barrière d'ordre physique.

Considérons une mesure de seuil différentiel dans laquelle les pigments photosensibles de la rétine absorbent en moyenne m quanta à chaque présentation.

Albert Rose a fait observer en 1948 ([1]) que, si l'on désigne par ρ le rapport signal/bruit, il résulte du caractère aléatoire de l'absorption des quanta que la plus petite variation de m qui peut être décelée ne saurait en aucun cas être inférieure à

$$\delta m = \rho \sqrt{m}$$

ou, si l'on préfère exprimer cette limite en valeur relative, à

$$\frac{\delta m}{m} = \frac{\rho}{\sqrt{m}},$$

mais m est proportionnel à la luminance L de la source, du moins tant que celle-ci reste faible, et l'on peut poser

$$L = Km \quad (K = \text{Cte}) \qquad \text{et} \qquad \delta L = K\,\delta m.$$

La relation initiale peut alors s'écrire

$$\frac{\delta L}{L} = \frac{\rho\sqrt{K}}{\sqrt{L}}.$$

La confrontation de cette limite théorique avec l'expérience ne sera concluante que si les conditions de la mesure sont conformes au cas envisagé dans le raisonnement théorique. En particulier, la démonstration de Rose s'applique :

1° à un récepteur isolé et non à un ensemble de récepteurs indépendants;

2° à un récepteur supposé invariable (ses caractéristiques : ρ, τ, rendement lumineux, sont des constantes);

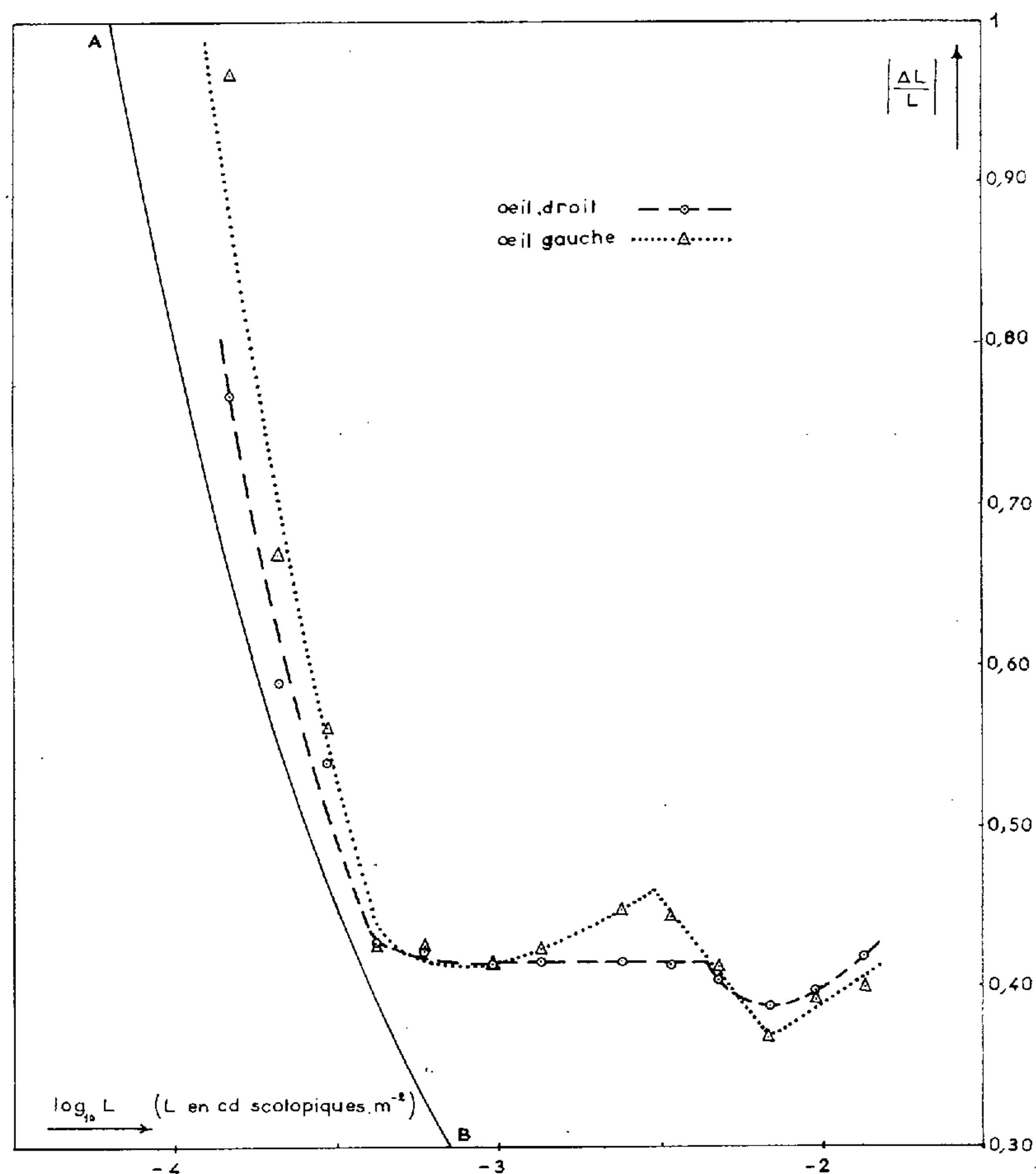
3° à des éclairements rétiniens tels que le nombre moyen de quanta absorbés par bâtonnet reste petit [hypothèse implicite lorsqu'on a fait usage de la loi binomiale ([2]), et que nous avons faite une deuxième fois quand nous avons posé : $L = Km$].

Ces trois conditions entraînent respectivement les impératifs suivants pour le choix de la méthode de mesure :

1° *a.* vision monoculaire, *b.* source de diamètre apparent assez petit pour ne stimuler qu'une seule aire réceptrice de la rétine;

2° *a.* le récepteur utilisé est toujours *le même* (nécessité d'un point de fixation), *b.* il est toujours pris dans *le même état* (précautions systématiques d'adaptation préalable);

3° n'utiliser que des luminances scotopiques.



A ces trois conditions nous en ajouterons deux autres :

— s'astreindre à obtenir des points de mesure suffisamment rapprochés pour que les accidents du tracé ne puissent passer inaperçus;

— pousser les mesures aussi loin que possible du côté des faibles luminances.

Il n'existe pas, à notre connaissance, un ensemble de mesures qui satisfasse simultanément à toutes ces exigences. Pour cette raison, utilisant une méthode de présentations successives déjà employée précédemment ([3]), nous avons déterminé la variation du seuil différentiel relatif en fonction de la luminance d'adaptation dans le domaine scotopique. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : diamètre de la source, 58′ 30″;

lumière verte voisine de 510 mμ (source blanche très proche de l'étalon A filtrée par un double filtre Wratten n° 40); vision monoculaire avec pupille naturelle de 8 mm de diamètre et excentricité de 7°. Toutes les luminances sont exprimées en candelas scotopiques par mètre carré.

Utilisant ces données et les valeurs trouvées par Rose : $\rho = 5$ et, pour la durée-limite de sommation, $\tau = 0{,}2$ s, nous avons calculé la valeur de la constante $\rho\sqrt{K}$ mais nous nous sommes écartés du calcul indiqué par cet auteur sur les deux points suivants :

1° comme rapport entre le nombre de photons utilement absorbés dans la rétine et le nombre de photons incidents à la cornée, nous avons pris 1/10e plutôt que l'ancienne valeur de 1/20e jugée aujourd'hui trop faible ([4]);

2° pour le passage des unités lumineuses aux unités énergétiques, nous avons pris pour bases les définitions données en 1948 par la Commission Internationale des Poids et Mesures et les recommandations de la Commission Internationale de l'Éclairage en 1951 ([5]).

Dans ces conditions, le calcul donne $\rho\sqrt{K} \# 8.10^{-3}$.

Les résultats des mesures sont résumés par le graphique où l'on a porté en ordonnées les valeurs absolues de $\Delta L/L$ ([6]) et en abscisses celles de $\log_{10} L$.

Vers 10^{-3} nits scotopiques les deux courbes présentent une cassure et une remontée brutale.

Or, l'arc en trait continu marqué AB représente la fonction

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| = \frac{8.10^{-3}}{\sqrt{L}}.$$

C'est la courbe limite du bruit de fond quantique et l'on voit que la sensibilité de l'œil vient buter contre cette barrière.

La raison essentielle de cette ingérence de la physique quantique dans un phénomène biologique réside en ceci : le seuil absolu est placé si bas qu'il est possible de poursuivre les mesures jusqu'à un niveau où les fluctuations des photons deviennent prépondérantes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) A. Rose, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, 1948, p. 196-208.

([2]) M. H. Pirenne, *Progress in Biophysics*, 2, p. 193-223, Pergamon Press, London, 1951 (*voir* p. 200).

([3]) R. Crouzy, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 920.

([4]) W. A. H. Rushton, *J. Physiol.*, 134, 1956, p. 30-46.

([5]) Y. Le Grand, *Optique physiologique*, 3 (éd. de la *Revue d'Optique*), Paris, 1956 (*voir* p. 320 à 326).

([6]) Pour nous conformer aux recommandations du *Vocabulaire international de l'Éclairage* publié par la C. I. E. en 1957, nous désignons ici par $|\Delta L/L|$ la quantité que nous avions appelée $|\Delta L/L|_s$ dans notre texte de 1956.

(*Laboratoire de Physique appliquée, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses de l'isobutanol et des alcools amyliques par la levure en anaérobiose aux dépens de l'alanine.* Note (*) de MM. **Jacques Baraud**, **Louis Genevois** et Mlle **Madeleine Lafon**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

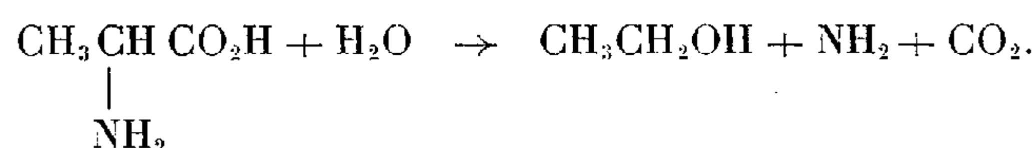
L'alanine marquée fermente en donnant, non seulement éthanol et CO_2, mais préférentiellement des molécules, résultats de synthèses : acide succinique, isobutanol, pentanols.

Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que la levure en fermentation anaérobie transforme l'acétate ajouté à l'état de traces (acétate à carbone ^{14}C), au début de la fermentation, pour moitié en acides gras supérieurs et en stérides, qu'on retrouve dans la cellule de levure, et pour moitié en acide succinique et alcools des fusels, qu'on retrouve dans le milieu de fermentation [1].

Nous avons cette fois fait fermenter de l'alanine marquée sur les trois carbones, en présence d'un grand excès de sucre, par une levure de vin typique (*Saccharomyces ellipsoideus* n° 19 *e* 1 de la collection de la Station Œonologique de Bordeaux).

Les produits dérivés de l'alanine peuvent se grouper sous quatre catégories :

1° Éthanol et CO_2, ainsi que le prévoyait Ehrlich [2] :



$$CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}CO_2H + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + NH_3 + CO_2.$$

L'activité du CO_2 est toutefois de 8 % supérieure à celle de l'éthanol.

2° Acide acétique et succinique, qui apparaissent dans le milieu avec une activité 13 fois supérieure à l'activité des constituants précédents.

3° L'isobutanol apparaît avec une activité, par atome de carbone, 84 fois supérieure à celle des premiers constituants. Les acides gras supérieurs (C_6 à C_{18}) ont une activité par atome de carbone 100 fois supérieure.

4° Les pentanols (méthyl-2 et méthyl-3 butanol) ont une activité par atome de carbone 238 fois supérieure à celle des premiers constituants.

Ces faits peuvent s'expliquer si l'on admet que l'alanine engendre préférentiellement de l'acétyle actif, au sens de Lynen [3] et Decker [4] et si cet acétyle actif engendre préférentiellement des produits de synthèse tels que acides gras et alcools gras. 70 % de l'alanine subit la transformation en alcool et CO_2, 9 % la transformation en acides acétique et succinique, 20 % entre dans des synthèses diverses, au profit de la cellule de levure, ou du milieu (alcools ramifiés des fusels).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) L. GENEVOIS et M. LAFON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 89; M. LAFON, *Ibid.*, 41, 1959, p. 503.

(2) F. EHRLICH, *Biochem. Z.*, 2, 1906, p. 52.

(3) F. LYNEN, *J. of Cellular and comparative Physiology*, supplément du 54, 1959, p. 33; *Proc. of the IVth. Int. Congr. of Biochemistry*, 11, 1958, p. 230; *Klinische Worchenschrift*, 35, 1957, p. 213; F. LYNEN et K. DECKER, *Ergebnisse der Physiol.*, 49, 1957, p. 327; F. LYNEN, E. REICHERT et L. RUEFF, *Liebigs Annalen*, 574, 1959, p. 1.

(4) K. DECKER, *Die aktivierte Essigsäure*, F. Enke, Stuttgart, 1959.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Technique de dosage par chromatographie gaz-liquide d'un mélange d'acides gras, du butanoïque au docosanoïque.* Note (*) de MM. **Guy Clément** et **Jean Bezard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Afin de permettre le dosage d'un mélange complexe d'acides gras comprenant des courts, en particulier du butanoïque, nous apportons deux modifications aux procédés habituels de chromatographie gaz-liquide :
1° Emploi des esters butyliques au lieu des esters méthyliques.
2° Conduite de l'analyse chromatographique en deux étapes sur le mélange total.

La technique de chromatographie gaz-liquide, après sa mise au point par James et Martin [1] s'est développée avec une extraordinaire rapidité, notamment grâce à d'importantes améliorations : détection par ionisation [2] introduction de phases stationnaires polaires [3], [4], [5]; utilisation de colonnes capillaires [6], [7], [8].

Appliquée à l'étude de mélanges complexes d'acides gras, la chromatographie gaz-liquide est une méthode d'analyse qualitative et quantitative remarquablement précise et rapide. La séparation est effectuée, très généralement, après méthylation des acides gras, et ne présente pas de grosses difficultés pour la majorité des lipides qui contiennent surtout des acides gras à poids moléculaire élevé. L'emploi des esters méthyliques devient très difficile, lorsqu'on s'adresse aux lipides du lait et du beurre qui contiennent une gamme étendue d'acides gras commençant en particulier au butanoïque.

C'est pour résoudre ce problème que nous avons été amenés à apporter deux modifications aux techniques habituelles :

1° L'utilisation des esters butyliques.

2° La conduite de l'analyse chromatographique en deux étapes [9].

1° Lorsqu'on utilise les esters méthyliques, on note, au cours de la préparation des esters ou de leur extraction, une perte sensible en butyrate de méthyle surtout, due à sa relative volatilité et sa légère solubilité dans l'eau. Par contre les esters butyliques des acides gras courts sont beaucoup moins volatils et insolubles dans l'eau.

Nous préparons les esters butyliques en présence de butylate de sodium pour les esters (transestérification) et en présence de butanol et d'acide sulfurique pour les acides gras libres (estérification simple). Dans les deux cas la réaction s'effectue à chaud au-dessus d'un bain-marie bouillant, dans un ballon hermétiquement bouché, 30 à 45 mn pour la transestérification, 3 h environ pour l'estérification simple. Après refroidissement on reprend avec 3 à 4 ml d'eau ou d'une solution à 5 % de carbonate de potassium dans le cas des acides gras libres et l'on centrifuge; la phase alcoolique qui contient les esters est séchée sur sulfate de sodium.

2° Habituellement avec un mélange d'acides gras dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à 10, l'analyse est conduite en

une seule fois, dans des conditions déterminées de température et de débit du gaz vecteur, et l'on obtient à l'enregistrement des pics bien séparés dont l'aire peut être mesurée avec précision. Si le mélange contient en outre des acides gras courts, en particulier l'acide butyrique, il n'est plus possible de mesurer avec suffisamment d'exactitude l'aire de tous les pics. Nous avons donc été amenés à conduire l'analyse chromatographique en deux étapes, à deux paliers de température :

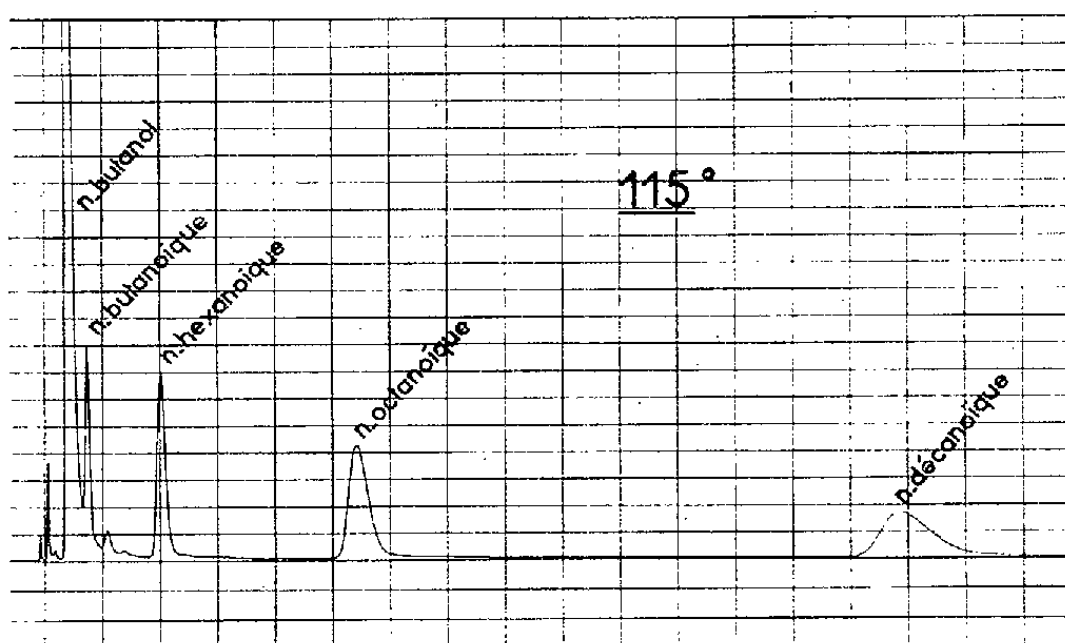


Fig. 1.

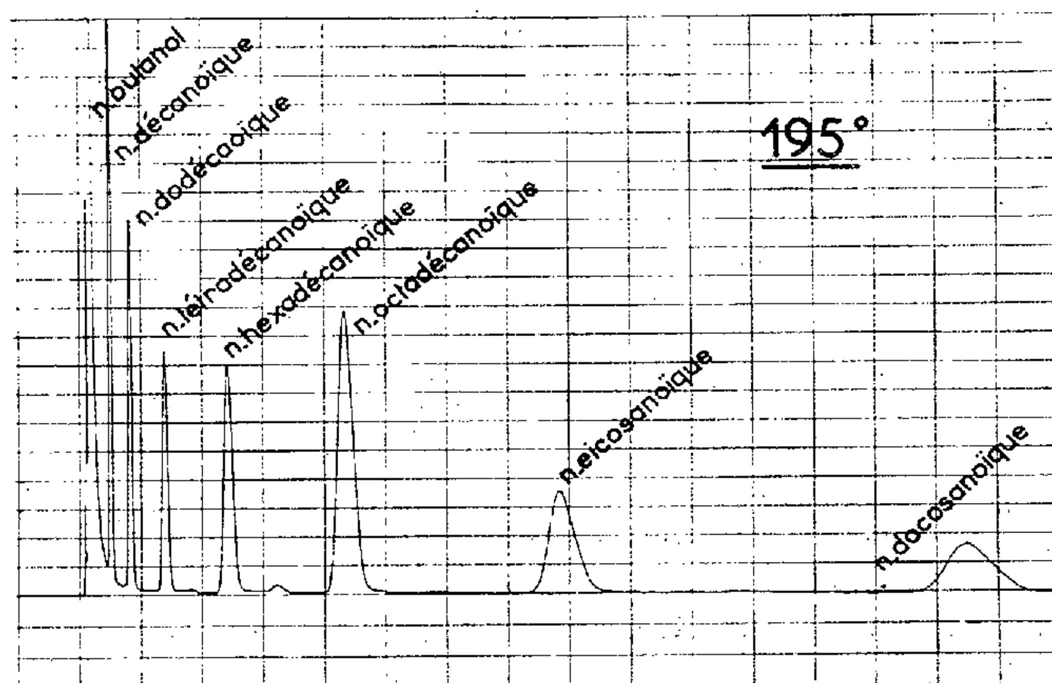


Fig. 2.

— Un premier palier à 115°C avec un débit d'argon de 120 ml/mn pour une pression d'entrée de 1 kg/cm^2; ces conditions permettent une bonne séparation, en 40 mn, des acides gras de C_4 à C_{10} et l'aire des pics est mesurable avec précision.

Le butyrate de butyle est en particulier bien séparé du butanol.

— Un deuxième palier à 195°C, débit d'argon 180 ml/mn pour une pression d'entrée de 1,7 kg/cm^2; on peut ainsi séparer les acides gras depuis C_{10} jusqu'à C_{20} en 22 mn, jusqu'à C_{22} en 40 mn.

Le pic correspondant à C_{10} se trouvant à la fois sur les deux chromatogrammes permet de rapporter la composition calculée sur le premier à celle calculée sur le deuxième.

Notons que nous effectuons l'analyse chromatographique à partir du mélange complet des esters butyliques des acides gras, sans séparation préalable par distillation de la partie la plus volatile. L'expérience nous a montré qu'on pouvait, sans inconvénient, analyser successivement au premier palier de 115°C plusieurs échantillons complexes, en s'arrêtant à C_{10}, sans devoir, après chaque analyse, éluer les esters restés sur la colonne.

Les deux chromatogrammes ci-dessus représentent les essais effectués sur deux mélanges artificiels d'acides gras à nombre pair d'atomes de carbone.

L'appareil de chromatographie gaz-liquide que nous utilisons est de marque Barber-Colman, modèle 10, avec détection par ionisation et colonne conventionnelle, en verre, de 2 m et de diamètre intérieur 6 mm; la phase stationnaire utilisée est de l'éthylène glycol succinate (E. G. S.) dans la proportion de 15 % (poids/poids) sur Chromosorb W, 80-100 mesh.

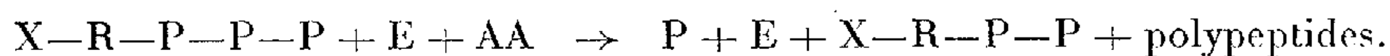
(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) A. T. James et A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 679.
(2) J. E. Lovelock, *J. Chromatog.*, 1, 1958, p. 35.
(3) C. H. Orr et J. E. Callen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 249.
(4) S. R. Lipsky et R. A. Landowne, *Biochim. et Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 666.
(5) M. J. E. Golay, *Nature*, 180, 1957, p. 435.
(6) S. R. Lipsky, R. A. Landowne et M. R. Godet, *Biochim. and Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 336.
(7) S. R. Lipsky, J. E. Lovelock et R. A. Landowne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1010.
(8) R. A. Landowne et S. R. Lipsky, *Biochim. and Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 1.
(9) Au moment de publier cet article, nous prenons connaissance d'une publication de S. Anselmi, L. Boniforti et R. Monacelli (10) relative à l'analyse des graisses du beurre par chromatographie phase gazeuse, où les auteurs utilisent des esters éthyliques, et conduisent l'analyse chromatographique en deux étapes après séparation en deux fractions du mélange d'esters des acides gras.
(10) S. Anselmi, L. Boniforti et R. Monacelli, *Boll. Lab. Chim. Prov.*, 11, 1960, p. 317.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de peptides par des fractions subcellulaires préparées à partir du foie de Rat.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Zalta** et **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Synthèse de peptides par les polypeptide-synthétases de préparations particulaires et solubles, préparées à partir du foie de Rat.

Une méthode permettant d'obtenir à partir de microsomes du foie de Rat des fragments capables d'incorporer, *in vitro*, les acides aminés dans les protéines, a été décrite par Zalta [1], [2]. Cette incorporation semble liée à la présence d'enzymes catalysant le transfert du phosphate terminal de chacun des quatre ribonucléoside-triphosphates à son homologue diphosphate. Ces réactions sont caractéristiques des quatre polypeptide-synthétases isolées et décrites par Beljanski [3], [4]. Préparés et purifiés à partir d'*Alcaligenes fæcalis*, ces enzymes synthétisent en présence de chaque ribonucléoside-triphosphate et d'acides aminés des peptides selon la réaction :



$$X—R—P—P—P + E + AA \rightarrow P + E + X—R—P—P + \text{polypeptides.}$$



Cliché 1. Cliché 2.

Radioautogrammes des chromatogrammes des surnageants d'incubation des fractions particulaires (exposition de trois jours).

Nismann et Fukuara [5] ont mis en évidence l'existence de ces enzymes dans *Escherichia coli* et montré leur importance dans la synthèse des protéines dans différentes structures isolées à partir de cette bactérie.

Dans la présente Note nous résumons de nouveaux résultats concernant la présence de polypeptide-synthétases dans les microsomes et la fraction cytoplasmique soluble du foie de Rat.

Matériel et méthode. — Les microsomes et leurs fragments préparés à partir du foie de Rat Wistar selon la technique déjà décrite [1], [2], sont

lysés par « sonnage » au Raytheon à 10 kc pendant 5 mn, puis dialysés, 18 h à 3°C contre un tampon trihydroxyméthylaminométhane-HCl 0,005 M, pH 7,4.

A partir de la fraction cytoplasmique soluble, « l'enzyme pH 5 » est préparé selon la technique de Hoagland (6). Les activités des polypeptide-synthétases ont été mises en évidence par : d'une part, la libération du phosphore terminal à partir de chacun des ribonucléoside-triphosphates en présence d'acides aminés; d'autre part, par la formation de peptides. Dans ce cas, le ribonucléoside-triphosphate utilisé est le guanosine-triphosphate (GTP) 3 μM/ml, en présence d'un mélange de 15 L-acides aminés en proportions équimoléculaires et à la concentration totale de 5 μM/ml et de L-acide aspartique 1 μM, L-histidine 2 μM, L-phénylalanine 2 μM, ainsi que de L-acide aspartique, L-histidine et L-phénylalanine radioactifs, uniformément marqués au ^{14}C, de telle sorte que la radioactivité totale pour chacun d'eux soit 200 000 coups comptés par minute. Après 1 h d'incubation, la réaction est arrêtée par addition de deux volumes d'éthanol.

TABLEAU I.

Microgrammes de phosphore libéré par heure en présence de 3 mg *de protéines de « l'enzyme* pH 5 », *à partir du ribonucléoside-triphosphate indiqué.*

	ATP.	CTP.	GTP.	UTP.
Phénylalanine	3	1	7	8
Histidine	3	5	7	1
Acide aspartique	2,5	2	3,5	9
Leucine	5	1	11	1
Valine	4	1	9	1
Tryptophane	1	4	8	8
Tyrosine	1	1	6	1

Conditions d'incubation pour 1 ml : tampon Tris-HCl, pH 7,4, 100 μM; Cl_2Mg, 5 μM; FK, 5 μM; ribonucléoside-triphosphate indiqué, 1 μM; acide aminé indiqué, 3 μM; préparation enzymatique, 0,25 à 3 mg. Incubation 1 h à 30°, arrêt par addition d'acide trichloracétique. Dosage de l'orthophosphate par colorimétrie (7).

TABLEAU II.

Microgrammes de phosphore libéré par heure et par milligramme de protéines particulaires.

Nucléoside-triphosphate...	GTP.		ATP.	
Chloramphénicol...	Sans	+ chloramphénicol 100 μg.	Sans	+ chloramphénicol 100 μg.
Acides aminés :				
Sans	6,0	6,5	–	–
Phénylalanine	11	7	11	7,5
Histidine	9	9	9,5	9
Acide aspartique	10	6	9,5	6,5

Conditions d'incubation (*voir* tableau I).

Le précipité est éliminé par centrifugation et le surnageant concentré sous vide, puis chromatographié sur papier Whatman n° 2 selon deux dimensions [4]. Les taches radioactives sont décelées par radioautographie.

Résultats. Discussion. — Les tableaux I et II indiquent la quantité d'orthophosphate libéré à partir de ribonucléoside-triphosphates en présence des acides aminés indiqués et des préparations enzymatiques solubles et particulaires. D'après le tableau II le chloramphénicol inhibe, pour certains acides aminés, la libération d'orthophosphate. Souvent, pour les préparations particulaires une libération d'orthophosphate se produit sans addition d'acides aminés. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'acides aminés dans ces préparations [2] et constitue une difficulté expérimentale.

En présence, dans le milieu d'incubation, des trois acides aminés radioactifs et du GTP comme source d'énergie, les radioautogrammes ne permettent pas de déceler des taches radioautographiques autres que celles dues aux acides aminés libres (cliché 1). Par contre, lorsque l'incubation est faite en présence de 18 acides aminés, les radioautogrammes (cliché 2) permettent de déceler de nombreuses petites taches radioactives. L'analyse de certaines de ces taches, après élution et hydrolyse acide, révèle qu'elles sont composées de plusieurs acides aminés dont certains des trois acides aminés radioactifs. Les préparations particulaires et « l'enzyme pH 5 » donnent des résultats semblables.

Les résultats rapportés dans la présente Note montrent la présence de polypeptide-synthétases dans les préparations particulaires et « l'enzyme pH 5 » obtenues à partir du foie de Rat. Le GTP pouvant être directement utilisé pour la formation de liaisons peptidiques, il est ainsi possible d'expliquer son rôle de facteur indispensable dans différents systèmes permettant l'incorporation des acides aminés dans les protéines [6].

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-P. Zalta, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4058.

(2) J.-P. Zalta, *Contribution à l'étude de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat* (*Thèse ès sciences naturelles*, Paris, 1961).

(3) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.

(4) M. Beljanski, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(5) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 908.

(6) M. B. Hoogland, *The Nucleic Acids*, III, E. Chargaff et J. V. Davidson, Academic Press Inc., New York, 1960, p. 349.

(7) J.-L. Delsal et H. Manhouri, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1623.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un antigène lipoïdique complet de* Fasciola hepatica. Note (*) de M. **Stéphane Korach**, M[lle] **Jacqueline Bénex**, MM. **Jean Pelmont** et **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Isolé de *Fasciola hepatica*, un lipoprotéide, répondant aux critères d'homogénéité habituels des protéides, suscite *in vivo* la formation d'anticorps spécifiques à l'égard de son copule lipoïdique.

Si le pouvoir antigénique *in vivo* des substances lipoïdiques purifiées est resté jusqu'à présent douteux, leur mélange artificiel avec les protéides provoque par contre la formation d'anticorps antilipoïdiques spécifiques [K. Landsteiner (¹)]. Les seuls lipoprotéides naturels bien définis à ce jour, ceux du sérum, ne semblent être antigéniques que par rapport à leur constituant protéique (²). Dans le présent travail nous décrivons l'isolement à partir de la grande douve (*Fasciola hepatica*), d'un lipoprotéide qui est un antigène lipoïdique complet.

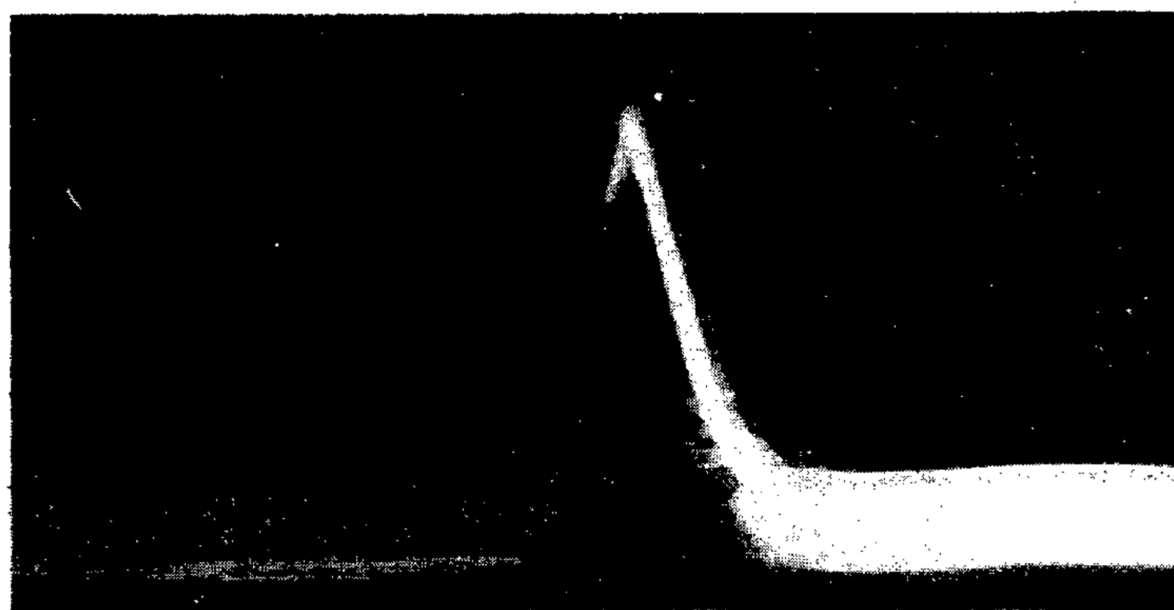


Fig. 1. — Électrophorèse libre du lipoprotéide de douve. Tampon borate 0,05 M, pH 9,1; 6,96 V/cm; durée : 5 400 s.

Les douves, prélevées sur des foies frais de moutons infestés, sont aussitôt rincées à l'eau physiologique, puis extraites telles quelles, en chambre froide, par du tampon phosphate 0,001 M, pH 7,8, avec agitation ménagée. On précipite le lipoprotéide à partir de l'extrait brun foncé, éclairci par filtration sur gaze et centrifugation, au moyen de sulfate de dextrane, selon une technique voisine de celle de Burstein (³) pour les β-lipoprotéides sériques. Le produit, reprécipité trois fois, est dissous dans le minimum de NaCl 5 %, la solution est dialysée contre du borate 0,055 M et centrifugée à 20 000 g pendant 30 mn. La préparation limpide, fortement colorée, se conserve plusieurs mois à + 4°C. Le rendement est de 2 % par rapport à la douve sèche. Le lipoprotéide retient énergiquement une partie du sulfate de dextrane qui a servi à sa préparation. On l'en débarrasse, soit

par électrophorèse préparative sur chlorure de polyvinyle ([4]), en tampon borate 0,055 M, pH 9,1, sous 10 V/cm, soit par flottation préparative en ultracentrifugeuse ([5]) (24 h à 105 000 g) en milieu NaCl-KBr de densité 1,21.

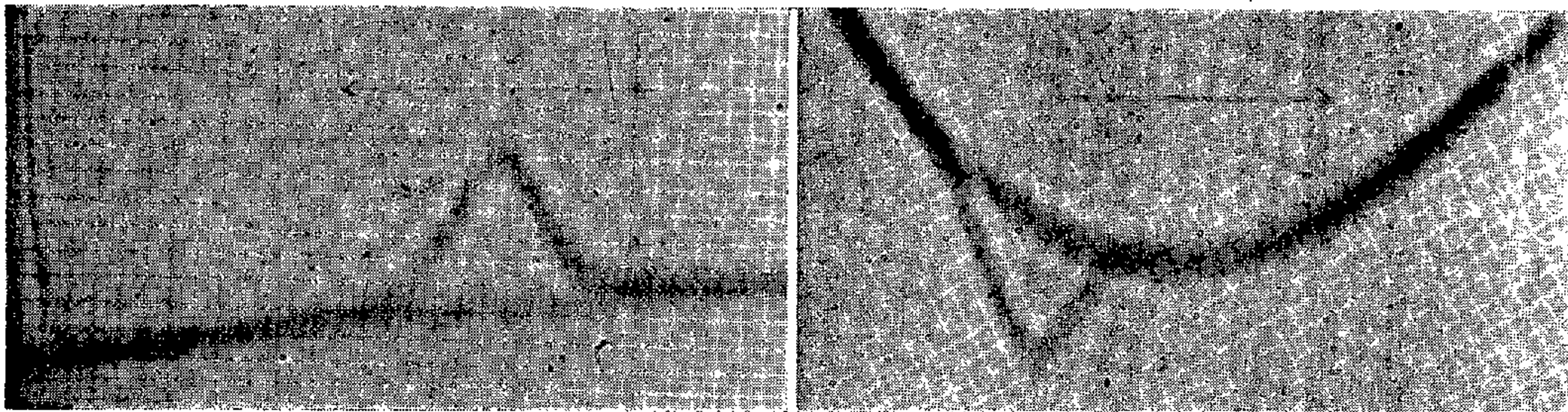


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Ultracentrifugation du lipoprotéide de douve.
Concentration 0,4 %. Après 64 mn, 59 780 t/mn (250 000 g environ); 20°C.
a. Sédimentation dans du borate 0,05 M.
b. Flottation dans KBr de densité 1,17.

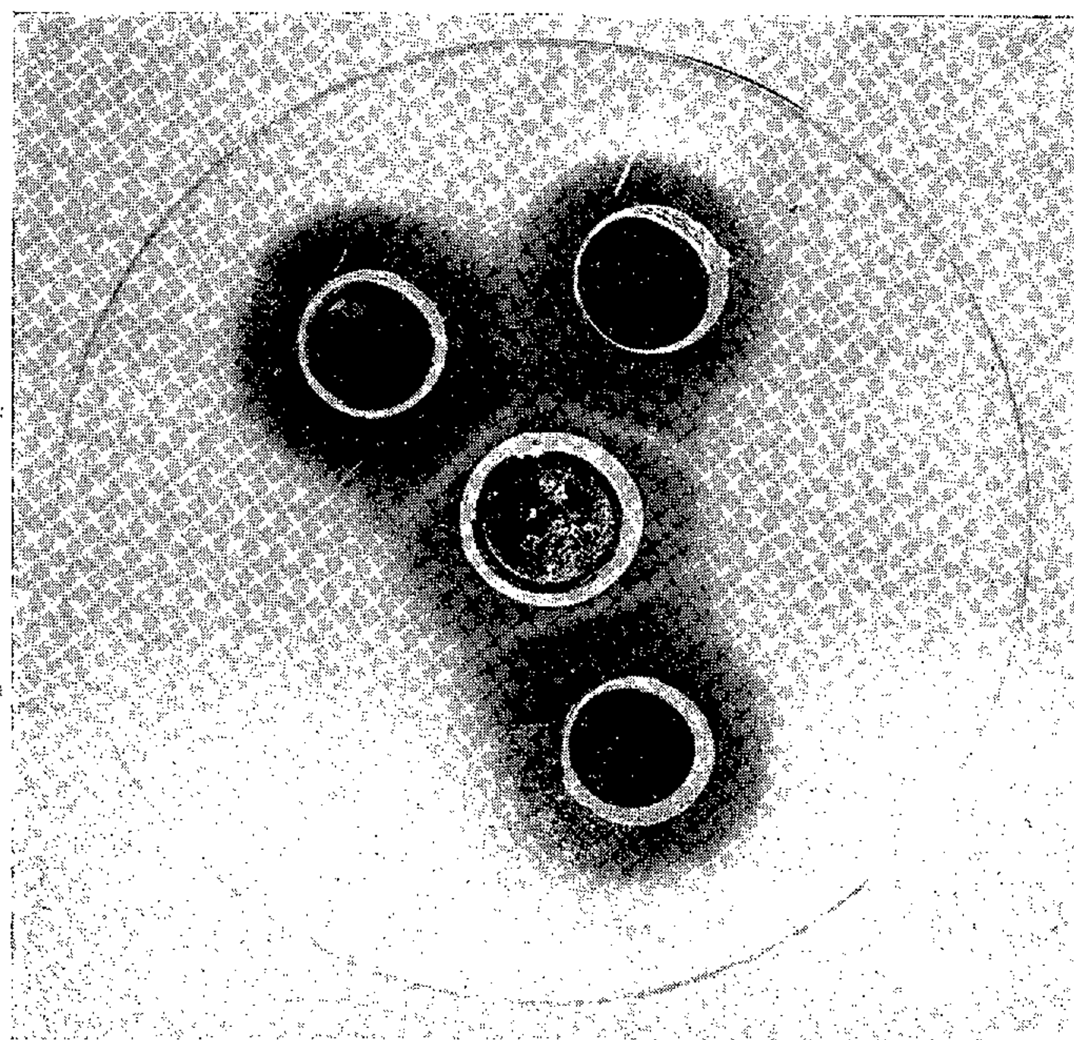


Fig. 3. — Analyse immunochimique du lipoprotéide de douve.
Double diffusion en gélose selon Ouchterlony.
Tampon borate 0,025 M. Aspect au 6e jour.
Godet central : sérum de lapin antilipoprotéide de douve.
Godets périphériques : différentes préparations de lipoprotéide de douve.

Le lipoprotéide ainsi purifié contient 45 à 52 % de lipides (moyenne de quatre préparations : 48,5 %), le reste étant constitué par des protéides. L'extrait lipoïdique renferme 2 % de phosphore et a une teneur apparente

en cholestérol de 14 à 16 % selon l'intensité de la réaction de Liebrmann-Burchard directe ([6]). Le spectre d'absorption lumineuse présente deux maximums à 2 780 et 4 050 Å. Le produit est homogène à l'électrophorèse libre, avec un pic de mobilité égale à $8,4.10^{-5}$ $cm^2/V.s$ ((*fig.* 1), et à l'électrophorèse sur papier; dans ce dernier cas, nous avons vérifié que la bande unique contient et les protéides et les lipides. La sédimentation et la flottation en ultracentrifugeuse (*fig.* 2) font apparaître un seul constituant. La constante de sédimentation non corrigée dans NaCl 5 % est de 4,1 S, pour une concentration de 0,23 %. Par double diffusion en gélose, le sérum de lapin antilipoprotéide de douve ne donne avec l'antigène homologue qu'un seul trait de précipitation (*fig.* 3). L'antigène précipite aussi avec des sérums de sujets atteints de distomatose. Nous démontrons la présence d'anticorps antilipoïdiques dans le sérum d'animaux immunisés avec le lipoprotéide, par la fixation du complément effectuée, pour l'essentiel, selon le procédé de Meyer et de ses collaborateurs ([7]). En présence de 2,19 μg d'azote d'anticorps antilipoprotéide de douve, des quantités variables (4 et 8 μg) de lipides extraits de ce lipoprotéide ont fixé respectivement 36 et 57 % du complément ajouté au système.

L'immun-sérum antilipoprotéide réagit donc avec l'extrait lipidique du lipoprotéide. Par contre, nos essais d'immunisation par l'extrait lipoïdique seul ont échoué. Contrairement à ce qui se passe pour les lipoprotéides sériques, le copule lipoïdique de notre antigène complet se comporte donc comme un haptène qui devient antigénique du fait des liaisons contractées avec le copule peptidique au sein de la cellule vivante. C'est là, à notre connaissance, le premier cas d'isolement d'un antigène lipoïdique complet.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

([1]) *Biochem. Z.*, 119, 1921, p. 294.
([2]) A. Scanu, L. A. Lewis et I. H. Page, *J. Exp. Med.*, 108, 1959, p. 185.
([3]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527.
([4]) H. G. Kunkel et R. Trautman, *in* M. Bier, *Electrophoresis*, Academic Press, New-York, 1959, chap. 6.
([5]) J. L. Oncley, K. W. Walton et D. G. Cornwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4666.
([6]) M. Machebœuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 296.
([7]) M. M. Mayer, A. G. Osler, M. Bier et M. Heidelberger, *J. Immunol.*, 59, 1948, p. 195.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Hétérogénéité de préparations de trypsine étudiées par électrophorèse en gélose.* Note (*) de M. **José Uriel** et Mme **Marie Kaminski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les activités protéolytiques et estérasiques de plusieurs préparations commerciales de trypsine ont été étudiées à l'aide de réactions directes de caractérisation après électrophorèse en gélose. Certaines protéines natives ne sont dégradées que par les préparations de trypsine purifiées, mais non cristallisées et possédant une forte activité estérasique. Cette dégradation semble due à des protéases autres que la trypsine.

Des techniques permettant la caractérisation des activités estérasique ([1a]) et protéolytique ([1b]), ([2]), dans des mélanges de protéines soumises à l'électrophorèse en gélose, ont été développées récemment.

Nous avons appliqué ces techniques à l'étude de plusieurs préparations commerciales de trypsine de différents degrés de purification.

Les électrophorèses en gélose des préparations de trypsine ont été faites dans un tampon véronal de pH 8,2 et $\mu = 0{,}025$. La durée de l'électrophorèse a été de 1 h, sous une différence de potentiel de 7-8 V/cm. Les échantillons de trypsine ont été mis en solution immédiatement avant l'électrophorèse.

Nous avons caractérisé l'activité estérasique à pH 7,4 en utilisant comme substrat l'acétate de β-naphtyle ([1a]). L'activité protéolytique a été évaluée à pH 8,2 en présence de trois substrats protéiques employés séparément : caséine dénaturée par la chaleur ([2]), sérumalbumine humaine native et ovalbumine native. Ces deux derniers substrats ont été étudiés dans les conditions décrites antérieurement ([3]).

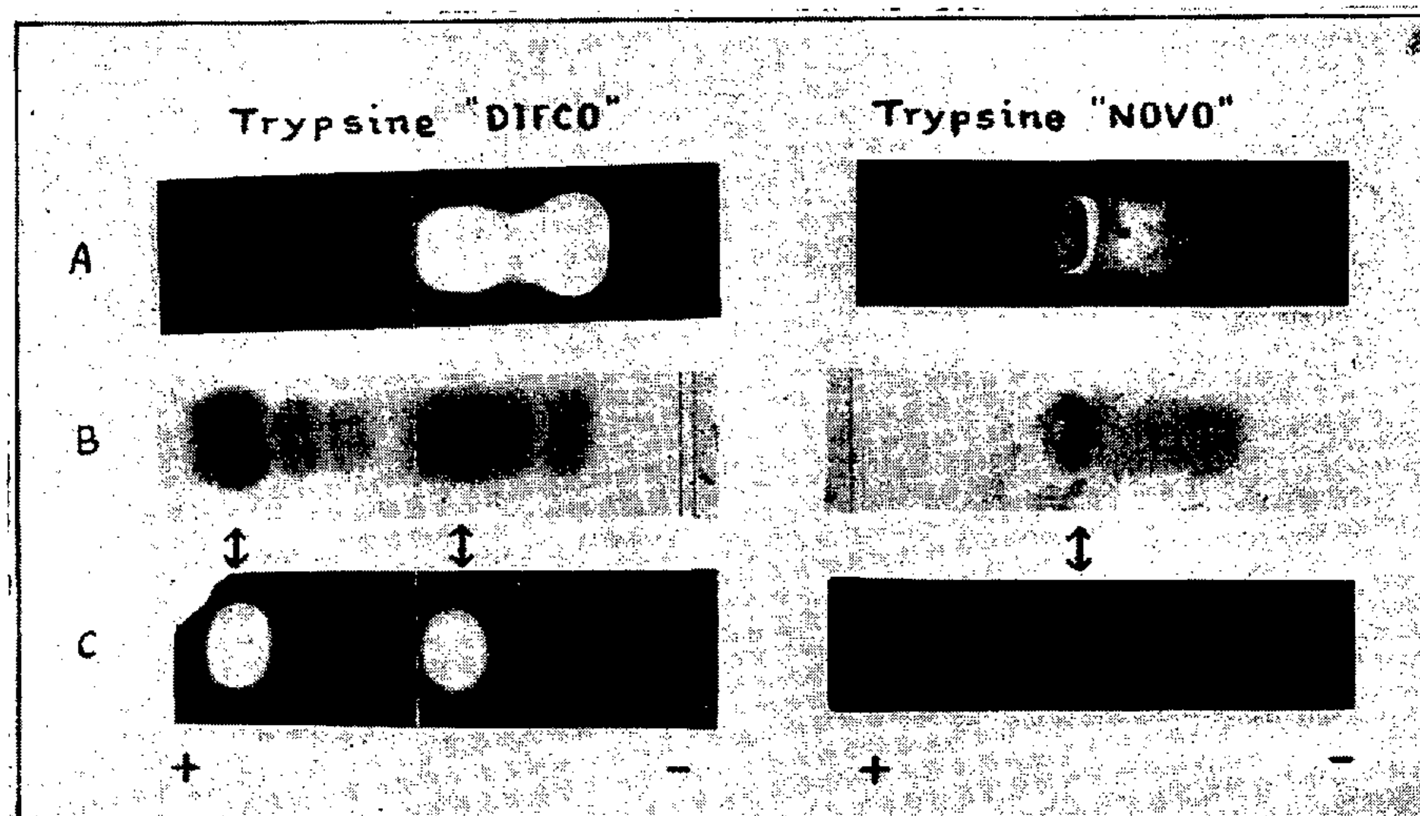
Nos expériences montrent les faits suivants :

a. Le degré d'*activité estérasique* des préparations analysées est très variable et diminue systématiquement au fur et à mesure que le degré de purification de la trypsine augmente. Les préparations deux fois cristallisées possèdent, dans les limites de sensibilité de la méthode, une activité estérasique très faible ou nulle. Dans les plaques de gélose où cette activité est décelable, elle apparaît surtout localisée dans une zone proche du réservoir de départ (*fig.* 1 B, « Novo »). Au point de vue électrophorétique, l'activité estérasique est hétérogène; certaines préparations purifiées mais non cristallisées contiennent jusqu'à six estérases de mobilité électrophorétique différente (*fig.* 1 B, « Difco »).

b. La *caséine* est dégradée par toutes les préparations de trypsine étudiées. Les préparations brutes ou purifiées, mais non cristallisées, ont en moyenne, quatre ou cinq zones électrophorétiques d'activité protéolytique (*fig.* 1 A, « Difco »). Les préparations cristallisées sont plus homogènes et ont seulement une ou deux zones d'activité protéolytique (*fig.* 1 A, « Novo »).

D'après nos résultats, il ne semble pas avoir de corrélation entre le pouvoir protéolytique vis-à-vis de la caséine d'une préparation de trypsine et son degré d'activité estérasique vis-à-vis de l'acétate de β-naphtyle (*fig.* 1 A et B). Autrement dit, des préparations de trypsine peuvent avoir une forte activité protéolytique malgré une faible activité estérasique et *vice versa*.

c. Lorsque l'*ovalbumine* est utilisée comme substrat, le degré de protéolyse est beaucoup plus faible que dans le cas de la caséine et il est très variable selon les préparations de trypsine.



Réactions de caractérisation après électrophorèse en gélose de deux préparations de trypsine : Try. « Difco » (trypsine purifiée) et Try. « Novo » (Trypsine cristallisée).
A, activité protéolytique vis-à-vis de la caséine;
B, activité estérasique; C, activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine native.

Toutes les préparations non cristallisées ont (*fig.* 1 C, « Difco ») deux zones électrophorétiques d'activité protéolytique. Les préparations cristallisées, dépourvues d'activité estérasique, n'ont aucun pouvoir protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine. *Il y a, dans ce cas, une relation étroite entre l'activité protéolytique et l'activité estérasique des préparations de trypsine.*

d. Lorsque l'ovalbumine a été dénaturée par l'urée ou la chaleur, elle est dégradée par les différentes préparations de trypsine (purifiées et cristallisées), comme la caséine.

e. La sérumalbumine humaine ressemble, comme substrat, à l'ovalbumine en ce sens que l'absence d'estérases dans une préparation de trypsine s'accompagne d'un manque d'activité protéolytique. Mais la sérumalbumine est plus facilement dégradée que l'ovalbumine par les préparations de trypsine possédant une activité estérasique. *Dans ce cas aussi, la présence de cette activité semble nécessaire pour la protéolyse du substrat.*

Les résultats de nos expériences montrent que l'activité estérasique semble nécessaire à la dégradation trypsique de certaines protéines natives. En effet, les préparations de trypsine dépourvues d'activité estérasique ne dégradent que peu la sérumalbumine et pas du tout l'ovalbumine native. De même, les trypsines contenant des estérases ont une activité protéolytique sur ces substrats qui va de pair avec leur activité estérasique. Les deux zones électrophorétiques ayant la plus forte activité estérasique (cas des trypsines purifiées) coïncident avec les zones d'activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine native (*fig.* 1 B et C, « Difco »). Une telle corrélation n'existe pas lorsqu'on utilise comme substrat la caséine ou l'ovalbumine dénaturée.

L'activité estérasique entraîne, pour certaines protéines natives, les mêmes conséquences que la dénaturation ménagée (urée, chaleur, alcalis, etc.).

On sait que des liaisons probablement de type hydrogène entre l'anion carboxyle d'un résidu aspartique ou glutamique et le radical phénol d'un résidu tyrosine jouent un rôle important dans la stabilité de l'ovalbumine (4). Elles paraissent responsables de la « rigidité » particulièrement grande de cette protéine. Dans la sérumalbumine, ce type de liaisons semble également exister (5) mais d'une façon plus lâche et apparemment réversible, contrairement au cas de l'ovalbumine. D'autre part, les groupes fonctionnels impliqués dans la liaison ester de l'acétate de β-naphtyle (substrat que nous avons utilisé pour révéler l'activité estérasique) sont de même nature que ceux qui entreraient en jeu dans la liaison phénol-carboxyle de l'ovalbumine.

Ces faits suggèrent que l'hydrolyse estérasique doit s'exercer sur ces liaisons dont le clivage, en diminuant la rigidité naturelle de la protéine, la rendrait plus susceptible à la dégradation protéolytique ultérieure.

D'autre part, étant donné que seules les préparations *non cristallisées* de trypsine possèdent une activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine et des protéines natives en général, il est permis de penser qu'une telle activité est due à la présence des protéases distinctes de la trypsine. Des travaux en cours, entrepris dans le but de l'isolement et de la caractérisation de ces nouvelles protéases, semblent confirmer ce point de vue.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. URIEL *in* P. GRABAR et P. BURTIN, *L'analyse immuno-électrophorétique, ses applications aux milieux biologiques humains*, Masson, Paris, 1960 : *a*. p. 50; *b*. p. 54.
(2) J. URIEL, *Nature*, 188, 1960, p. 853.
(3) J. URIEL, T. WEBB et CL. LAPRESLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1285.
(4) J. L. CRAMMER et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 302.
(5) C. TANFORD, *Proc. Iowa Acad. Sc.*, 59, 1952, p. 206.

(Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

MICROBIOLOGIE. — *Sur la résistivité électrique des suspensions de mycobactéries.* Note (*) de M. **François-Michel Lévy**, Mme **Denise Zivy** et M. **Israël Epelboin**, présentée par M. Robert Debré.

La mesure des propriétés électriques des suspensions bactériennes a jusqu'ici fait l'objet de travaux peu nombreux dont plusieurs font intervenir les variations de la permittivité avec la fréquence du courant ([1]). Nous avons pour notre part déterminé, aux fréquences acoustiques, la résistivité ρ de suspensions de bacilles tuberculeux et de B.C.G.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pont de Wheatstone du type Kohlrausch de haute sensibilité et en général à la fréquence de 1 000Hz. Les suspensions sont introduites dans une cellule de mesure de conductibilité du type classique placée dans un thermostat dont on fait varier la température entre 25 et 75°C. Les mesures sont effectuées de 2 en 2° toutes les 10 mn.

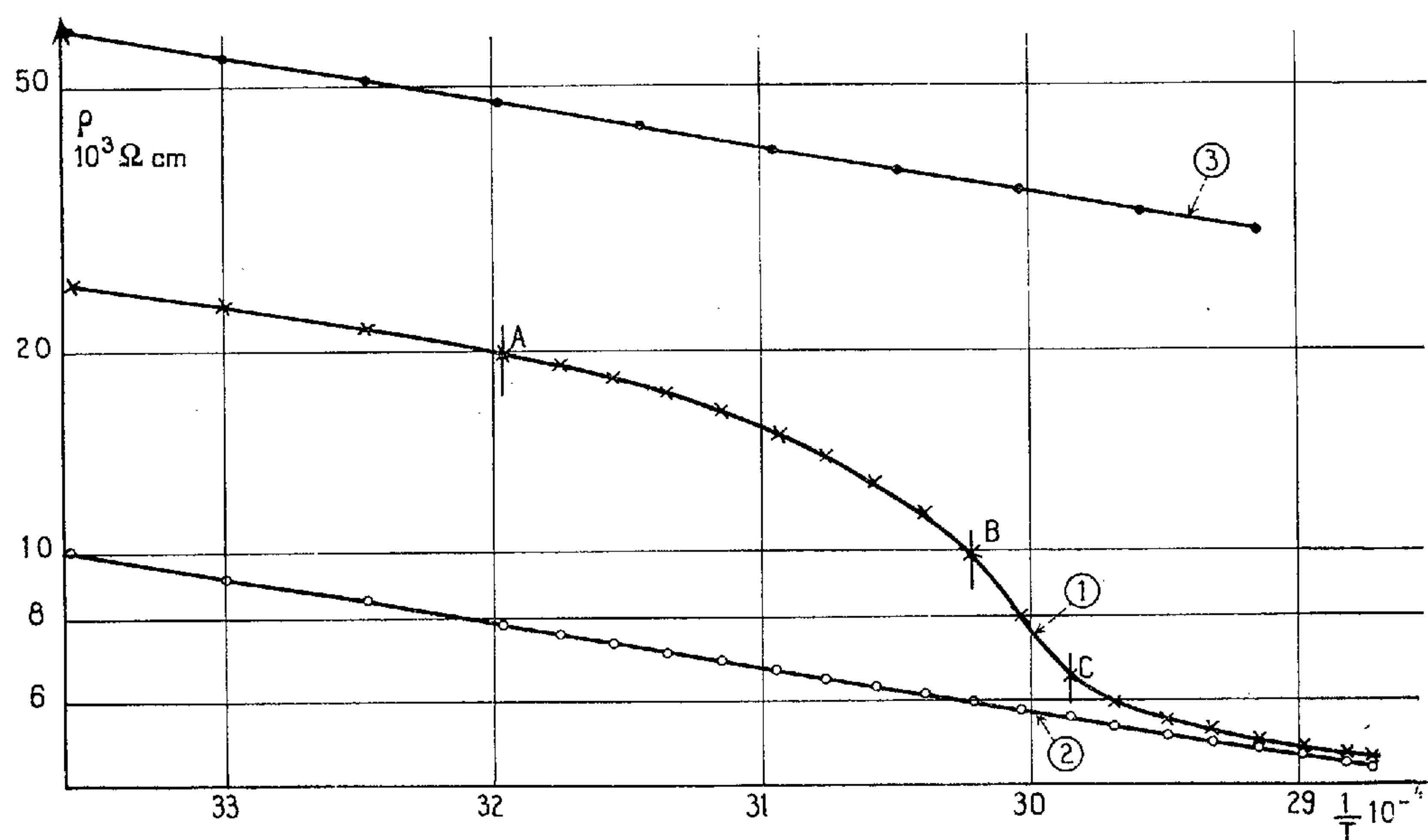
Nos recherches ont pour la plupart porté sur des cultures de B.C.G. en milieu liquide de Dubos au « tween 80 », âgées de deux semaines. Lorsqu'on effectue des mesures, dans les conditions définies ci-dessus, en opérant directement sur les cultures, les valeurs de ρ ne sont pas sensiblement influencées par la présence des bacilles : la résistivité trouvée (de l'ordre de 250 Ω.cm) demeure pratiquement celle du milieu, riche en ions. La méthode n'apporte de renseignements sur les germes que si la suspension est effectuée dans un liquide dont la résistivité soit assez élevée pour que leur présence puisse l'abaisser. A cette fin, on centrifuge 10 ml de culture, puis on lave le culot à trois reprises avec 10 ml d'eau distillée et l'on reprend par 3 ml d'un diluant approprié : eau distillée additionnée de « tween 80 » (0,20 ‰) ou de « triton WR 1339 » (0,25 ‰) pour obtenir une suspension à peu près homogène. La résistivité du diluant est voisine de 80 000 Ω.cm. Celle de nos suspensions est très inférieure à ce chiffre, mais dans les première heures, elle baisse continuellement. Aussi nos mesures ont-elles été effectuées au bout de 24 h. La résistance est alors sensiblement stabilisée et le nombre d'unités vivantes n'a pas varié : nous avons vérifié ce dernier point par des comptes de colonies.

A. Nous avons tout d'abord, dans l'étude des suspensions ainsi préparées, cherché à établir si la présence des germes intervenait directement. Il n'en est rien : la résistivité de la suspension d'une part, et celle du liquide surnageant après centrifugation d'autre part, sont à tout moment identiques. Ce que nous mesurons est la résistivité de la phase liquide. L'influence des bacilles sur les chiffres obtenus ne peut guère s'expliquer que par un apport d'ions en provenance des corps bacillaires. La technique que nous avons appliquée ne permet pas de connaître la résistivité du bacille lui-même,

comme il est possible d'y parvenir, sur des cellules vivantes de dimensions suffisantes ([2]).

B. Un point actuellement bien établi est l'abaissement de résistivité consécutif à la mort des cellules vivantes, constaté aussi bien par des mesures directes que par l'étude de suspensions bactériennes ([3]). Nous avons observé le même phénomène au cours de nos expériences, les premières, à notre connaissance, qui portent sur le genre Mycobacterium.

Pour tuer les germes, nous avons jusqu'ici eu recours exclusivement au chauffage (75°C pendant 1 h). A partir du moment où la suspension cesse de contenir des germes vivants, un chauffage plus poussé est sans effet sur le résultat. La résistivité de la suspension chauffée à 75°C correspond à celle des cendres qu'elle contient : nous l'avons vérifié après minéralisation.



C. Les renseignements de beaucoup les plus significatifs sont obtenus en suivant l'évolution de la résistivité des suspensions microbiennes quand la température passe de 25 à 75°C, dans les conditions précisées au début de la Note. Un échantillon de nos diluants soumis à ces conditions vérifie la loi de variation exponentielle de la conductibilité : log ρ varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue T. Ce qui permet de définir pour l'ensemble de l'intervalle considéré une énergie d'activation W suivant la loi $\log \rho = W/KT$ où K est la constante de Boltzmann. Les courbes reproduites sur la figure ont donc été tracées en portant en abscisse l'inverse de la température absolue $1/T$, en ordonnée le logarithme de ρ. La courbe 3 correspond aux mesures faites sur une solution aqueuse de triton. Les résultats obtenus sont les mêmes quand on monte de 25 à 75°C. et quand on redescend de 75 à 25°C. L'énergie d'activation est de 0,136 eV.

Il en va tout différemment lorsqu'on opère avec des suspensions concen-

trées de bacilles vivants. La courbe 1 exprime les résultats trouvés dans une expérience ainsi faite. Entre 25 et 40°C l'énergie d'activation est de 0,132 eV. Mais quand on dépasse 40°C (c'est-à-dire à partir du point A de la courbe) la baisse de résistivité s'accélère considérablement.

Le phénomène atteint son maximum entre 58 et 62°C (c'est-à-dire entre les points B et C). Il trouve une expression frappante dans l'augmentation de l'énergie d'activation, qui atteint alors 1,022 eV. Puis la variation de la résistivité avec la température est moins accentuée et au-delà de 70°C on retrouve la relation linéaire entre log ρ et $1/T$. L'énergie d'activation revient alors à une valeur (0,136 eV) très voisine de la valeur déterminée entre 25 et 40°C.

Si maintenant on fait baisser la température de 75 à 25°C on ne décèle plus de variation nette de l'énergie d'activation de la suspension. Et lorsque, toujours avec la même suspension, on élève à nouveau la température de 25 à 75°C, on retrouve une énergie d'activation de 0,138 eV (courbe 2) : la suspension de germes tués se comporte de la même manière, au regard des variations de température, que le diluant étudié seul. L'énergie d'activation est sensiblement égale dans les deux cas (alors que la résistivité est très différente).

Tout porte donc à croire que les variations considérables d'énergie d'activation, observées entre 40 et 70°C, avec les suspensions riches en bacilles vivants, correspondent à la chute de la barrière qui empêchait (sans doute au niveau de la membrane) le libre échange des ions entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule bactérienne. L'altération des bacilles qui se traduit ainsi est approximativement contemporaine de la « mort » des bacilles, plus exactement du moment où ils deviennent incapables de se multiplier sur le milieu de Loewenstein-Jensen.

En conclusion, il est possible de caractériser les suspensions de mycobactéries par les variations de leur résistivité électrique en fonction de la température. Cette méthode peut aider à suivre les échanges ioniques des bacilles et fournir des informations sur la quantité des germes vivants et sur leur sensibilité à la chaleur.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. P. Schwan, *Advances in Biological and Medical Physics*, New-York Academic Press, 5, 1957, p. 148.

(2) K. S. Cole et E. J. Curtis, *Medical Physics*, 2, 1950, p. 82.

(3) M. Onisi, M. Takagaki et T. Kato, *Yokohama Medical Bulletin*, 5, n° 3, 1954, p. 197.

(*Centre International de l'Enfance* et *Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Culture des cellules* in vitro *à la température centrale des animaux homéothermes et dans les zones hyperthermiques.* Note (*) de MM. **Charles Chany** et **Marc Thomas**, présentée par M. Pierre Lépine.

La culture de cellules provenant d'animaux homéothermes est optimale à la température correspondant à la température centrale de l'animal (T_c). La culture dans les zones hyperthermiques inhibe la multiplication des virus latents.

Partant du fait que la température centrale est une constante caractéristique de l'espèce chez les animaux homéothermes, on pouvait supposer que cette même constante caractériserait également les cellules, qui composent l'organisme dudit animal, cultivées *in vitro*. En ce cas, la température « normale » et optimale de la culture de cellules provenant de singes devrait être 39°, et la température de 37° habituellement utilisée devrait être considérée comme une zone d'hypothermie. Les expériences suivantes ont vérifié le bien-fondé de cette hypothèse :

1° La prise quotidienne de la température rectale matinale de douze singes *Macaca mulatta* pendant 4 jours, et de quatre singes de la même espèce pendant 18 jours, a montré que la température moyenne générale de ces singes est de 39°,1 ± 1°,2.

2° Les cellules de reins de singe sont cultivées dans un milieu d'hydrolysat de caséine additionné de 10 % de sérum de veau. Les tubes sont scellés et plongés dans un bain-marie agité et réglé, selon les expériences, aux températures de 37, 39, 41 et 42°. A des temps donnés, la numération des cellules est effectuée dans une cellule de Nageotte, en présence d'érythrosine à 1 °/₀₀.

Seules les cellules vivantes sont comptées. Chaque point de la courbe de multiplication cellulaire représente la moyenne de cinq tubes de culture et deux écarts types au-dessous et en dessus de la moyenne.

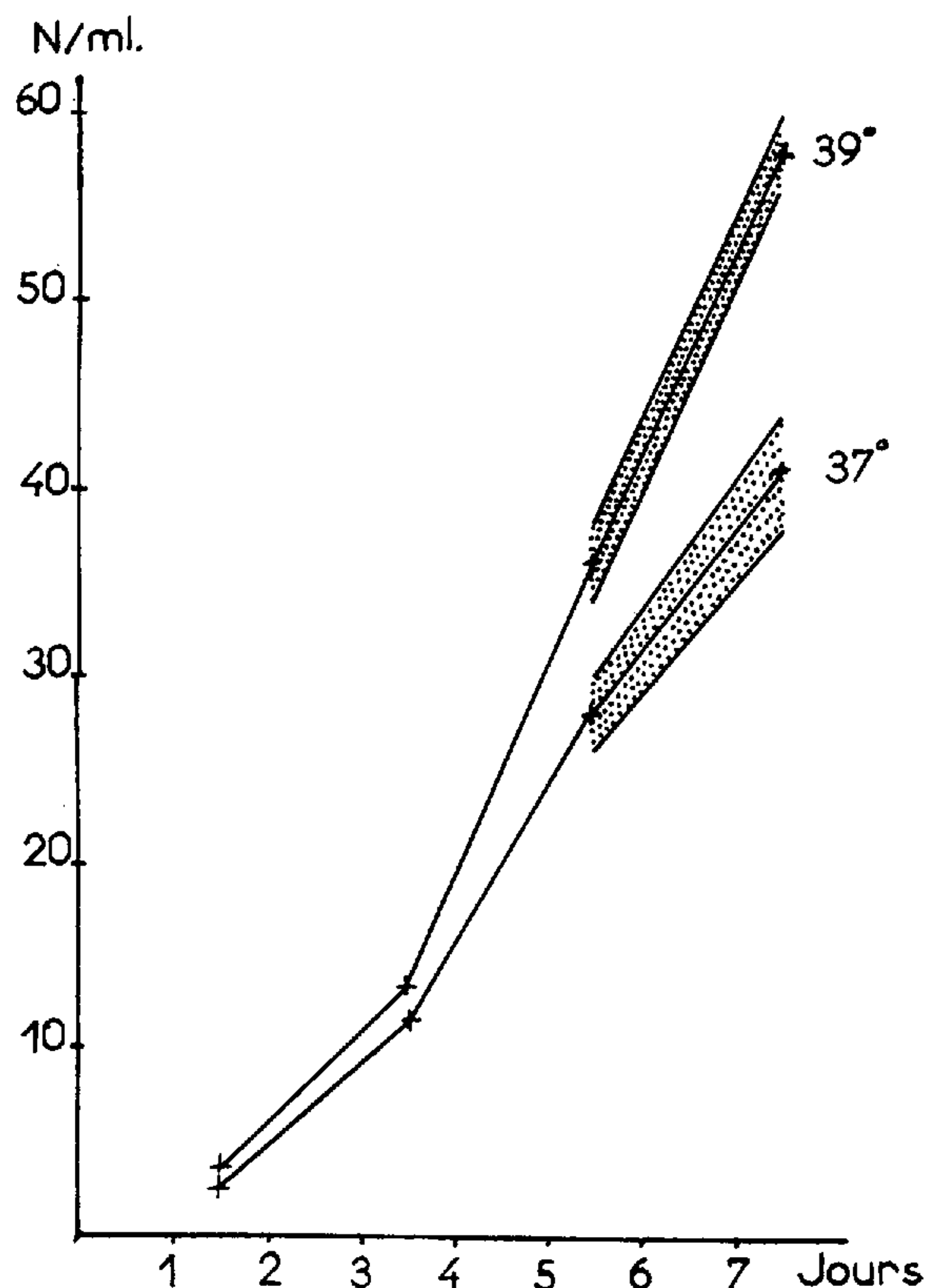
Tableau I.

Titre hémagglutinant du virus para influenzæ *type* 3.

Tubes n°.	Titre hémagglutinant du virus sur cellules poussées à 37°.	sur cellules poussées à 39-41°.
1	20	80
2	0	80
3	0	>320
4	0	>320
5	10	>320
6	40	>330
7	40	>320
8	80	>320

L'analyse des courbes montre que, malgré le faible nombre de divisions cellulaires observées, le rendement est maximal à 39° d'une façon significative (*fig.* 1). Le rendement comparatif à 37° et à 41° ne montre pas une différence significative.

Inhibition des virus latents dans les zones hyperthermiques. — Il est connu que les cultures de reins de singe contiennent presque constamment des virus latents (tel que le virus spumeux) gênant considérablement la culture



Courbes de multiplication de cellules de rein de singes fraîchement trypsinées aux températures de 37 et 39°C. Nombre des cellules par millilitre (en milliers).

des virus par leurs propriétés interférentes. D'autre part, les travaux de Kassanis (1), Enders et Pearson (2), Lwoff et Lwoff (3), et de Lwoff, Tournier et Carteaud (4), ont montré que la multiplication de la plupart des virus végétaux ou animaux est inhibée dans les zones hyperthermiques. Les cellules de reins de singe poussant entre 39 et 41° ne contiennent effectivement pas de virus latents dans les 24 séries d'expériences effectuées dans ce laboratoire. L'inhibition des virus latents peut être démontrée en infectant les cellules poussées à 37 et à 41° par un virus hémagglutiant tel que le myxovirus para-influenza type 3. Ces deux cultures ainsi infectées sont incubées pendant 4 jours à 37°. Le virus produit alors un titre hémagglutinant relativement élevé, de façon régulière sur tous les tubes de reins de singe poussés à 41° alors que le rendement est faible et surtout très

irrégulier d'un tube à l'autre sur les cellules poussées à 37° (tableau I). Ainsi à 41°, l'action interférente des virus latents semble être éliminée.

Conclusion. — La température optimale de culture des cellules de reins de singe coïncide avec la température centrale de l'animal. La culture à $T_c + 2°$ correspond à une zone inhibant la multiplication de la plupart des virus latents. Outre leur intérêt théorique, ces notions présentent un intérêt pratique certain pour la préparation et le contrôle des vaccins ou de l'interféron.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) B. KASSANIS, *Adv. Virus. Res.*, 4, 1957, p. 221-241.
(2) J. F. ENDERS et H. E. PEARSON, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 48, 1941, p. 143-146.
(3) A. LWOFF et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.
(4) A. LWOFF, P. TOURNIER et J.-P. CARTEAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1876.

(*Laboratoire des Virus, Hôpital Saint-Vincent-de-Paul et Service des Virus, Institut Pasteur.*)

SÉROLOGIE. — *Activité des substances à faible poids moléculaire dans les réactions antigène-anticorps* in vivo *et* in vitro [1]. Note [*] de M. **Zoltan Ovary**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La α-ε-DNPLysine, haptène de faible poids moléculaire contenant deux groupes DNP par molécule est capable de déclencher la réaction de PCA chez le Cobaye avec l'anticorps de lapin, mais pas avec ceux du cobaye. Le même haptène ne précipite pas les anticorps de lapin mais est capable d'inhiber leur précipitation par DNP couplé à une protéine.

Il a été montré que des substances hapténiques non agrégées possédant un seul déterminant antigénique ne peuvent pas provoquer l'anaphylaxie cutanée passive (PCA). De plus ces « haptènes monovalents » peuvent empêcher l'action « d'antigènes complets » de haut poids moléculaire, possédant plusieurs groupements antigéniques, injectés après l'administration des « haptènes monovalents » [2].

Il est connu depuis longtemps que les « haptènes monovalents » ne sont pas capables, non plus, de précipiter les anticorps, mais au contraire sont capables d'empêcher leur précipitation par l'antigène complet : il en a été conclu que seulement les substances possédant plus de deux groupements antigéniques sont capables de donner une réaction de précipitation.

On a observé aussi, qu'il existe une certaine relation inverse entre le poids moléculaire et la quantité d'antigène nécessaire pour déclencher la réaction de PCA [3]. Il a donc été intéressant d'étudier le comportement des substances à faible poids moléculaire possédant deux déterminants antigéniques par molécule.

Les expériences actuelles ont été réalisées avec des anticorps obtenus chez le Lapin après immunisation avec du dinitrophénol (DNP) couplé à de la γ-globuline bovine (DNPBGG) ou bien avec du DNP couplé à de la sérum-albumine bovine (DNPBSA) et chez des cobayes après immunisation avec DNPBSA.

Comme antigène on a utilisé le DNPBSA, DNPBGG, le DNP couplé à de l'albumine de cobaye (DNPGPA) ou à du fibribogène (DNPFibr). Les substances de faible poids moléculaires ont été le chlorhydrate d'ε-DNPLysine (ε-DNPL, P. M. 348) et l'α-ε-DNPLysine (α-ε-DNPL, P. M. 478). Le déterminant antigénique est le groupe DNP, ε-DNPL possède seulement un tel groupe sur la molécule alors que α-ε-DNPL en possède 2.

Les réactions de PCA ont été toujours déclenchées au moyen de DNP couplé à une molécule de protéine différente de celle qui a été utilisée pour l'immunisation. Par exemple quand on utilisait un sérum anti-DNPBGG la réaction a été déclenchée par DNPBSA, DNPGPA ou DNPFibr.

Conformément aux résultats déjà obtenus avec d'autres systèmes [2] l'haptène monovalent ε-DNPL ne peut pas provoquer la réaction de PCA

chez le Cobaye, mais elle peut l'inhiber. Par contre, α-ε-DNPL provoque la réaction de PCA avec l'anticorps de lapin (5 μg de α-ε-DNPL provoque déjà une forte réaction avec 0,01 μg d'azote d'anticorps antiDNPBSA ou antiDNPBGG). Ces réactions sont inhibées comme celles des autres antigènes par ε-DNPL (30 μg de ε-DNPL inhibent complètement les fortes réactions déclenchées chez les témoins avec 5 μg α-ε-DNPL).

Toutefois d'aussi fortes quantités que 30 μg de cette substance ne provoquent pas de réaction même avec 1,3 μg d'anticorps des neuf sérums de cobaye essayés. Ces mêmes sérums de cobaye réagissent pourtant très bien avec DNPBGG ou DNPGPA : 0,03 μg d'azote d'anticorps donnent alors de très fortes réactions de PCA.

On a constaté que l'haptène monovalent ε-DNPL incorporé dans la gélose d'une boîte d'Ouchterlony inhibe comme prévu la formation de lignes de précipité spécifique entre les sérums antiDNP et le DNP couplé à une protéine hétérologue. Par exemple antiDNPBGG ne donne pas de précipité avec DNPBSA si l'on ajoute plus de 250 μg de ε-DNPL à 10 ml de gélose.

Bien que α-ε-DNPL soit capable de provoquer de bonnes réactions de PCA avec des anticorps de lapin il ne donne avec ceux-ci aucune ligne visible en boîte d'Ouchterlony. Par contre, il est un bon inhibiteur, comme l'haptène monovalent.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) Département de Pathologie de « New York University » [New York City Health Research Council Investigator. Ce travail a été aidé partiellement par le « New York City Health Research Council : Contract I-140 » et par une subvention E-3075 de « United States Public Health Research Service (National Institute of Allergy and Infectious Diseases) ».]

(2) Z. Ovary et F. Karush, *J. Immunology*, 84, 1960, p. 409.

(3) S. Leskowitz et Z. Ovary, *Immunology*, 1961 (sous presse).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inhibitrice des cellules irradiées sur la greffe des cellules actives dans la tumeur* T 8 *de Guérin.* Note (*) de MM. **Jean Jacquet**, **Pierre Jacob**, **Séverin Abbatucci** et **Georges Letourneur**, présentée par M. Gaston Ramon.

En 1934, P. et M. Guérin [1] isolèrent, de l'utérus d'une ratte, un épithélioma atypique (T 8) qui s'avéra immédiatement et constamment greffable en série avec un grand succès (90 % environ). Mme Hinglais-Guillot, Rivière et Bernhard [2] y montrèrent, récemment, la présence de particules qui, au microscope électronique, ont la morphologie d'un ultravirus.

Sur 220 rats de souche Wistar greffés en vue d'y suivre toute l'évolution du cancer, le pourcentage de nos réussites a été de 88,6 %. Les sujets qui ne se cancérisent pas, n'ont échappé à l'affection que par une cause fortuite; aucune immunité naturelle, en particulier, n'est entrée en jeu : 45 rats, greffés sans résultat une première fois, ont été sensibles à 89,8 %, proportion très voisine de celle des animaux neufs, à une deuxième tentative.

Dans tous les cas où les rats n'ont pas été traités, l'évolution a été remarquablement constante : un petit néoplasme palpable est aperçu du 8e au 12e jour; il atteint rapidement un développement considérable (il finira par peser en *moyenne* une quarantaine de grammes quand le porteur succombera); des métastases ganglionnaires plus ou moins nombreuses et volumineuses apparaissent du 15e au 20e jour; puis l'amaigrissement progressif aboutit à la mort, en 30 à 60 jours (plus grande fréquence : 35-40 jours).

Ayant ainsi fixé, dans les conditions de notre laboratoire, l'effet des cellules cancéreuses actives sur les animaux dont nous disposons, nous avons, dans un deuxième temps, cherché à obtenir des cellules cancéreuses inhibées par les rayons X. Un lot de 17 rats, dont la tumeur primitive était suffisamment grande, a reçu, par radiothérapie de contact à 60 kV, une dose de 4 800 r en 10 jours. Constamment, nous obtînmes une régression extrêmement nette (poids moyen au moment de la mort : 2 g), voire la disparition de la tumeur principale. Si l'hypertrophie ganglionnaire régionale a débuté quand on commence l'irradiation, on n'arrête pas, cependant, l'installation et la croissance des métastases qui continuent d'une façon indépendante. La guérison apparente, et encore dans 24 % des cas seulement, n'a été obtenue qu'en traitant précocement des néoplasmes de faible volume non accompagnés de réactions hypertrophiques ganglionnaires. La longévité *moyenne*, après la greffe, des animaux ainsi traités, s'allongeait à 52 jours.

Cette méthode, cependant, ne s'avérant pas pratique pour aboutir à une recherche immunologique, mais montrant déjà la radiosensibilité de l'épithélioma T 8, nous avons procédé à divers essais de stérilisation par rayons X, cette fois *in vitro* et établi que la dose léthale minimale des greffons cancéreux est de 5 000 r. 50 rats ont reçus sous la peau des fragments ainsi traités : aucun animal n'a fait la moindre lésion. L'inactivation est donc certaine. Là encore, aucune immunité ne semble être apparue ensuite : 11 rats sur 12 ont répondu positivement à l'implantation sous-cutanée ultérieure d'un greffon normal, et quel que soit le délai écoulé entre les deux interventions.

Très différente a été, enfin, l'utilisation que nous avons faite dans un troisième temps, en greffe simultanée, d'un mélange, aussi homogène que possible, mais en proportions variables, de cellules cancéreuses et de cellules irradiées. Le tableau joint résume nos résultats.

Nature du lot de rats.	Nombre d'animaux du lot.	Nombre de cancers obtenus.	Pourcentage d'apparition des cancers.	Temps de survie *moyen*, en jours, des animaux cancéreux.	Observations.
I. Rats greffés uniquement avec des greffons préalablement irradiés *in vitro* à 5 000 r...	30	0	0	Tous les rats restent vivants et sont indemnes	Lot témoin de l'inactivation totale du tissu cancéreux
II. Rats greffés uniquement avec des tissus cancéreux non irradiés...	29	26	90	38	Lot témoin de l'épithélioma de Guérin normal
III. Rats greffés avec le mélange d'un greffon irradié à 5000 r pour deux greffons non irradiés.........	28	20	71	37	–
IV. Rats greffés avec un mélange en parties égales de tissu cancéreux préalablement irradié et de tissu néoplasique normal.....	30	16	53	45	–
V. Rats greffés avec un mélange de deux fragments de cellules irradiées auparavant et un de cellules cancéreuses actives...	30	10	33	49	–

Il apparaît ainsi une inhibition certaine exercée par les cellules récemment irradiées sur les cellules cancéreuses viables, au point que la fréquence des épithéliomas obtenus est proportionnelle à la quantité *relative* d'inoculum actif placé sous la peau. De plus, même quand la tumeur est créée, il y a encore une petite inactivation, qui se traduit par un temps d'évolution d'autant plus long, *en moyenne*, qu'on a introduit davantage de cellules inactivées en affrontement avec les cellules néoplasiques normales.

L'action ainsi mise en évidence soulève de nombreux problèmes biologiques quant à son mécanisme et peut être étendue à l'explication de certains effets de la radiothérapie.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. et M. GUÉRIN, *Bull. Cancer*, 23, 1934, p. 632-647.

(2) Mme N. HINGLAIS-GUILLOT, N. RIVIÈRE et W. BERNHARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1589.

CANCÉROLOGIE. — *Recherches sur la fixation des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène par les micro-organismes et leur rôles comme vecteur des substances cancérogènes.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mme **Marguerite Héros**, présentée par M. Léon Binet.

La recherche du mode d'introduction des hydrocarbures cancérogènes dans l'intimité des tissus humains a suggéré aux auteurs que les micro-organismes pouvaient dans certains cas être le support de ces substances. Ils montrent que les bacilles alcoolo-acido résistants par leur constitution cireuse retiennent particulièrement le benzo-3.4 pyrène.

Au cours de nos recherches sur le mécanisme de propagation des hydrocarbures polybenzéniques dans les organes humains nous sommes parvenus à déceler la présence du benzo-3.4 pyrène caractérisé par son spectre dans divers viscères.

L'augmentation de la fréquence des cas de cancers pulmonaires et bronchiques au cours des dernières décades nous a suggéré que les bactéries et virus pouvaient aussi être des facteurs favorisants jouant le rôle de vecteurs de l'hydrocarbure cancérogène et tenant au milieu humain.

Nous avons porté notre attention sur les bacilles atmosphériques et plus spécialement les bacilles alcoolo-acido résistants. Ces bactéries présentent, comme on le sait, une enveloppe lipidique (du type des cires, [1]). Cette gaine cireuse renfermant des esters de l'acide palmitique, de l'acide mycolique et d'autres acides gras lourds, il apparaissait que le benzo-3.4 pyrène, substance liposoluble, pourrait être fixé par cette enveloppe, de la même manière qu'il le serait par la cire d'abeilles dont le constituant principal est le palmitate de Melissyle. La présence également dans cette gaine, d'acides aminés pouvait faire supposer que le benzo-3.4 pyrène se fixait sur ceux-ci, comme il se fixe sur les protéines par un processus de métabolisme, soit par adsorption, soit par combinaison chimique. Dans le but de vérifier ces hypothèses nous avons pris comme matériel d'expérience type, des corps bacillaires lavés à l'eau et lyophilisés de B. C. G. Nous avons procédé de la façon suivante : une certaine quantité de culture de B. C. G. rigoureusement pure a été mise au contact d'une solution très diluée de benzo-3.4 pyrène dans l'éther de pétrole; la même opération a été effectuée sur la même quantité relative de cire d'abeilles d'une part et, d'autre part, de paraffine. Après évaporation complète du solvant et après s'être assuré à la lumière de Wood de l'absence de toute émission de fluorescence verte dénotant la présence de benzo-3.4 pyrène cristallisé, on a procédé par réflexion à l'examen du spectre violet de fluorescence de ces produits au moyen d'un spectromètre enregistreur.

Dans les spectres obtenus on peut constater que par rapport à la solution de benzo-3.4 pyrène dans la paraffine, les spectres de fluorescence du

benzopyrène dans la cire d'abeilles et dans le B. C. G. présentent un décalage vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une légère diminution de structure fine.

Maximums de fluorescence.

Paraffine + B. P.	4 045 Å	4 100 Å	4 200 Å	4 275 Å	4 545 Å
B. C. G. + B. P.	Très légèrement décalé vers les grandes longueurs d'ondes	4 120	Estompée	4 292	4 558
Décalage par rapport à B. P. dans paraffine	quelques Å	20	–	17	13
Cire d'abeilles + B. P.	id.	4 120	id.	4 300	4 564
Décalage par rapport à B. P. dans paraffine	quelques Å	20	–	25	19

Ces écarts sont donc du même ordre de grandeur et, en outre, sont comparables à celui qu'on trouve entre les solutions du benzo-3.4 pyrène dans l'éther de pétrole et dans le benzène.

Maximums de fluorescence.

Éther de pétrole + B. P.	4 040 Å	4 095 Å	4 270 Å	4 540 Å
Benzène + B. P.	4 052	décalé et très estompé	4 300	4 578
Décalage par rapport à B. P. dans éther de pétrole	12	–	30	38

Par contre, si l'on compare les courbes de fluorescence de la solution dans la paraffine à celle du benzo-3.4 pyrène adsorbé sur la peau humaine, on constate un décalage un peu plus important ainsi que la disparition complète de la structure fine.

Maximums de fluorescence.

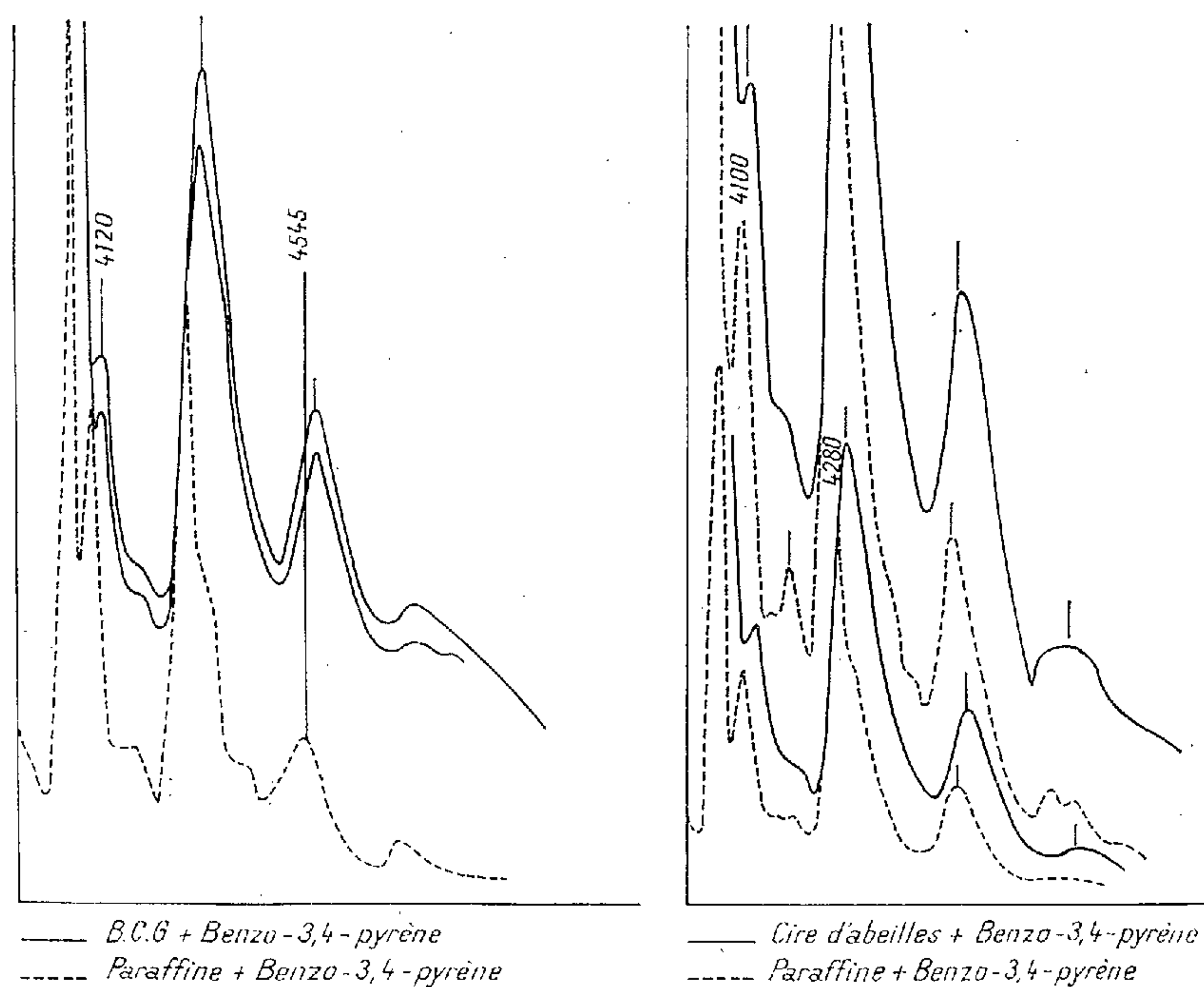
Paraffine + B. P.	4 045 Å	4 100 Å	4 200 Å	4 275 Å	4 545 Å
Peau + B. P.	4 078	Absence	Absence	4 320	4 590
Décalage par rapport à la paraffine	33	–	–	45	45

Si dans la paraffine comme dans l'éther de pétrole, le spectre de fluorescence dénote, par sa structure fine, un état presque libre de la molécule, dans la cire d'abeilles ainsi que dans le B. C. G. nous constatons un léger décalage ainsi qu'une légère diminution de la finesse qui montrent une association avec les molécules plus ou moins polaires du milieu qui le renferment.

Lorsqu'il s'agit d'une adsorption *sur la peau*, nous constatons un décalage plus important et une forte diminution de finesse, ce qui peut dénoter une diminution des libertés de mouvement des molécules par le fait d'une adsorption.

Pour le B. C. G. les déplacements et la diminution de finesse équivalent à une entrave aux libertés de mouvements, correspondant à une association comme dans la cire d'abeilles ou le benzène.

Sur du B. C. G. auquel a été incorporé du benzo-3.4 pyrène selon la technique décrite, il a été effectué des épuisements par l'éther de pétrole et l'alcool à chaud afin de déterminer la faculté de rétention de l'hydrocarbure par les corps cireux : au bout du dixième épuisement, la solution



présentait encore le spectre du benzo-3.4 pyrène, ce qui montre que ce corps est plus soluble dans les constituants du B. C. G. que dans l'éther de pétrole ou l'alcool.

L'hypothèse de la formation d'un métabolite protéique en plus de l'association moléculaire, peut également se poser mais ceci fera l'objet d'une publication ultérieure.

Ces recherches permettent de supposer que les bacilles alcoolo-acido résistants mêlés aux poussières microscopiques, en particulier à celles de la suie, peuvent contribuer à faire pénétrer, dans l'intimité des tissus, des hydrocarbures cancérogènes.

D'autres micro-organismes, ayant une affinité spéciale pour le benzo-3.4 pyrène pourraient jouer un rôle de transport des substances cancérogènes.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) MM. J. Bretey et J. Augier nous ont fourni les corps bacillaires nécessaires à ce travail.

(*Institut de Médecine légale
et Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police.*)

CANCÉROLOGIE. — *Incidence des leucémies lymphoïdes après irradiation de souriceaux.* Note (*) de MM. **Geores Rudali** et **Jean Reverdy**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Si l'on irradie, à partir de 40 jours, des souris C 57 BL ou (C 57 BL × AkR)F_1, avec cinq doses successives de 125 r à une semaine d'intervalle, on provoque des leucémies dans 33 et 63 % des cas respectivement. Si l'on effectue ces irradiations dès la naissance, les fréquences des leucémies sont alors de 76 et 92 %.

La sensibilité des souris C 57 BL pour les radioleucémies est aujourd'hui bien connue. Si l'on irradie ces animaux à partir de l'âge de quatre à sept semaines avec des doses de 300 à 950 r en plusieurs fractions, on provoque dans un grand nombre de cas des leucémies (en général lymphoïdes et à point de départ thymique) dont les fréquences et les latences varient en fonction de la dose et de son étalement (1). Dans les différentes expériences de Kaplan et de ses collaborateurs (2), (3), (4), (5) les fréquences varient de 13 à 98 % selon la technique d'irradiation.

Ces travaux ayant montré que 650 r environ sont fortement leucémigènes pour les souris C 57 BL, nous avons choisi pour nos expériences une telle dose, pour établir une différence de sensibilité de ces souris et de certains de leurs hybrides envers l'action leucémigène des rayons X, en fonction de leur âge. Il est à noter à ce propos qu'Upton et coll. (6) viennent de signaler que le taux des leucémies, chez les souris RF irradiées avec une dose unique de rayons X (100, 200 ou 300 r), varie selon l'âge au moment du traitement.

Expérience n° 1. — Environ 400 souriceaux C 57 BL âgés d'un jour reçurent à partir de ce jour, une fois par semaine, une irradiation de 125 r, jusqu'à la dose totale de 625 r (appareil de 250 kV, 12 mA, filtres de 2 mm d'aluminium, et de 0,3 mm de cuivre, distance de l'anticathode 82 cm, débit de 25 r/mn). Peu après la dernière séance d'irradiation, c'est-à-dire à l'âge de cinq semaines, les survivants furent enlevés à leurs parents, séparés selon les sexes à raison de six souris par cage et gardés en observation jusqu'à leur mort. Hammond et coll. (7) et Mewissen (8) ayant montré que la streptomycine *per os* diminue la mortalité initiale, nous avons administré aux animaux, en guise de boisson, une solution à 0,1 ‰ de cet antibiotique pendant quelques semaines. En outre, 91 souris C 57 BL mâles et femelles furent irradiées selon la même technique, mais à partir de six semaines et reçurent également l'antibiotique. Cinquante animaux de la même lignée n'ayant subi aucun traitement furent gardés comme témoins.

Malgré l'administration de la streptomycine, la mortalité précoce fut très importante, surtout dans le lot irradié dès la naissance, puisque 21 souris seulement vécurent plus de 150 jours. De même, parmi les souris irradiées

à partir de l'âge de six semaines, 39 seulement vécurent plus de six mois, âge d'apparition des premières leucémies. Dans le groupe des non irradiés, 48 vécurent 180 jours au moins.

Les résultats de cette expérience sont résumés dans le tableau I qui montre que les irradiations entreprises dès la naissance favorisent notablement l'apparition des leucémies chez les souris C 57 BL.

TABLEAU I.

Leucémogenèse chez des souris C 57 BL *ayant reçu* 625 r.

Traitements.	Nombre.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Survie de leucémies (jours).	Survie depuis la 1re irradiation.
Irradiés depuis la naissance......	21	16	76	189	189
Irradiés à partir de 42 jours......	39	13	33	251	201
Non irradiés..................	48	–	–	–	–

Expérience n° 2. — Afin de confirmer ces résultats, on a entrepris une autre expérience dans des conditions techniques identiques à celles de la précédente. Toutefois, à la place de souris C 57 BL on irradia des hybrides (C 57 BL × AkR)F_1 chez lesquelles les leucoses spontanées sont relativement rares (10 % environ).

TABLEAU II.

Leucémogenèse chez des souris (C 57 BL × AkR) F_1 *ayant reçu* 635 r.

Traitements.	Nombre.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Survie de leucémies (jours).	Survie depuis la 1re irradiation.
Irradiés depuis la naissance.....	25	23	92	175	175
Irradiés à partir de 42 jours.....	35	22	63	215	181
Non irradiés..................	106	12	11	600	–

Les résultats de cette expérience, figurant dans le tableau II, confirment ceux obtenus avec les souris C 57 BL : l'irradiation dès la naissance augmente la fréquence, sans modifier sensiblement la latence moyenne.

Ces deux expériences ont ainsi fourni des résultats concordants, démontrant la forte sensibilité du souriceau par rapport à l'adulte envers l'action leucémigène des rayons X. Il convient de rappeler à ce sujet que des recherches statistiques faites pour l'espèce humaine par Stewart et coll. (9) montrèrent que l'irradiation du fœtus *in utero* prédispose les futurs enfants à la leucémie.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. S. KAPLAN et M. B. BROWN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 185.

(2) H. S. KAPLAN, *Cancer Research*, 10, 1950, p. 228.

(3) H. S. KAPLAN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 11, 1951, p. 83.

(4) H. S. KAPLAN et M. B. BROWN, *Cancer Research*, 11, 1951, p. 700.

(5) M. LIEBERMAN et H. S. KAPLAN, *Science*, 130, 1959, p. 387.

(6) A. C. UPTON, T. T. ODELL Jr. et E. P. SNIFFEN, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 104, 1960, p. 769.

([7]) C. W. Hammond, H. H. Vogel, J. W. Clark, D. B. Cooper et C. P. Miller, *Radiations Res.*, 2, 1955, p. 354.

([8]) D. J. Mewissen, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 366.

([9]) A. Stewart, J. Webb, D. Giles et D. Hewitt, *Lancet*, 271, 1956, p. 447.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

CANCÉROLOGIE. — *Relation entre le pouvoir cancérogène des molécules conjuguées et leur effet inhibiteur eu égard à leur fixation sur les protéines cellulaires.* Note (*) de Mme **Pascaline Daudel**, M. **Giorgio Prodi**, Mlles **Aline Fabel** et **Marie-Claire Morniche**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une expérimentation réalisée sur 15 exemples semble montrer que le pouvoir inhibiteur d'une molécule conjuguée, par rapport à la fixation sur les protéines cellulaires d'une autre molécule conjuguée, est une fonction croissante du pouvoir cancérogène de la première.

Introduction. — Dans un premier travail ([1]), nous avions montré qu'une préapplication de 3.4-benzopyrène inhibe très fortement la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène sur les protéines cellulaires. En rapprochant ce résultat de données obtenues par Heidelberger ([2]) dans des expériences du même type, nous avions été conduits à penser que l'effet inhibiteur d'une molécule conjuguée pourrait être une fonction croissante du pouvoir cancérogène.

Afin de voir s'il en est bien ainsi, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences d'inhibition.

Description et résultats des expériences. — A part quelques modifications que nous allons signaler, nous avons suivi le mode opératoire décrit dans la Note précitée.

TABLEAU I.

Substance utilisée pour effectuer la préapplication.	Taux de fixation en pour-cent évalué par rapport à un témoin n'ayant pas subi de préapplication.			
	1.2-3.4-DBA (*).	1.2-5.6-DBA (**).	3.4-BP (***).	9.10-DMBA (***).
1.2-3.4-DBA (*)........	72	99 (H)	200	143
Anthanthrène (*).........	70	–	128	–
2.10-M. 7.8-BAc (**)....	58	–	–	..
1.2-5.6-DBA (**)........	–	106 (H)	–	–
3.4-BP (***).............	47	–	100	54
9.10-DMBA (***).........	21	14	20	10

Signification des abréviations : DBA, dibenzanthracène; BP, benzopyrène; DMBA, diméthyl-1.2 benzanthracène; BAc, benzacridine.

(*) Corps non cancérogène.

(**) Corps moyennement cancérogène.

(***) Corps très cancérogène.

(H) Correspond à des résultats signalés par Heidelberger, *voir* ([1]).

Dans cette série d'expériences, nous avons extrait de la peau des animaux traités, non pas les protéines insolubles et protéines solubles comme précédemment, mais les protéines totales. Nous avons en effet été amenés à employer une méthode qui ne nous permet plus de séparer les protéines solubles et insolubles, mais évite une fixation *post mortem* parasite de la substance radioactive ([3]). La proportion des protéines solubles par rapport aux protéines insolubles étant faible, nous avons jugé qu'on ne faisait

pas une très grande erreur en comparant les résultats récents, obtenus avec les protéines totales, à ceux obtenus antérieurement sur les protéines insolubles.

La tableau I résume les résultats obtenus.

Conclusion. — On voit nettement que, quel que soit le corps dont on étudie la fixation, celle-ci est d'autant plus faible que les préapplications sont faites avec un corps plus cancérogène. C'est-à-dire que le *pouvoir inhibiteur d'un corps cancérogène au cours de la fixation sur les protéines cellulaires d'un autre hydrocarbure varie dans le même sens que son pouvoir cancérogène.*

On notera que la préapplication de certaines substances (comme le 1.2-3.4-dibenzanthracène et l'anthanthrène) favorisent une fixation ultérieure au lieu de l'inhiber.

Le 3.4-benzopyrène marqué par du radiocarbone a été préparé par M. Pichat à Saclay [4], l'anthanthrène non radioactif par Mme Lamy de l'Institut de Chimie des substances naturelles.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. Daudel, G. Prodi et B. Chenon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3238.

(2) C. Heidelberger et M. Moldenhauer, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

(3) P. Daudel, F. Nectoux et G. Prodi, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1049.

(4) L. Pichat et J. Clément, Résultats à paraître.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 5 juin 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Emmanuel Fauré-Fremiet*, Remarques sur la morphologie comparée et la systématique des *Ciliata Hypotrichida :*

Page 3518, 15ᵉ ligne, *au lieu de* VI, V, IV, IIII, I, I, *lire* VI, V, IV, III, II, I.
» » 30ᵉ ligne, *au lieu de* 2, 2, 2, 2, 2, 1, *lire* 2, 2, 2, 2, 3, 1.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1961.

(*Suite.*)

Recherches sur l'analyse indéterminée et l'arithmétique de Diophante, par Édouard Lucas. Préface de Jean Itard. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 25 cm.

Physiologie végétale, par R. Bastin. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 25 cm.

Œuvres complètes de Bernard Palissy avec des *notes et une notice historique*, par Paul-Antoine Cap. Nouveau tirage augmenté d'un Avant-propos de Jean Orcel. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961, 1 vol. 18 cm.

Quelques aperçus sur la paléontologie évolutive en France avant Darwin, par Franck Bourdier. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 7e série, Tome I, 1959; 1 extrait 27 cm.

République du Cameroun. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. Levés effectués de 1952 à 1953. *Notice explicative sur la feuille Garoua-Ouest*, par P. Koch. Paris, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Contribuição para o conhecimento das Cucurbitaceæ *da Guiné Portuguesa*, par Rosette Fernandes et Abilio Fernandes. *Sobre a identificação de* Matthiola caboverdeana *A. Chev.*, par Rosette Fernandes. Separata de *Garcia de Orta*, vol. 7. nº 4, 1959; 2 fasc. 25,5 cm.

IVe réunion plénière de l'Association pour l'étude taxonomique de la flore d'Afrique tropicale, par Abilio Fernandes, in *Taxon* 9 (9) : p. 264-265, 1960; 1 feuille 24,5 cm.

Contribution to the Knowledge of the Melastomataceæ *of Uganda, Kenya and Tanganyika*, by Abilio Fernandes and Rosette Fernandes. *Melastomataceæ Africanæ Novæ vel minus cognitæ-IV*, par Abilio et Rosette Fernandes. Extraits de *Boletim da Sociedade Broteriana*, Vol. XXXIV (2 a série), 1960; 2 fasc. 23 cm.

Contribution to the Knowledge of the Melastomatoideæ of the Federation of Rhodesia and Nyasaland, by Abilio Fernandes and Rosette Fernandes. Separate from *Kirkia*, vol. I, 1961. Salisbury, Federal Department of Printing and Stationery; 1 fasc. 24 cm.

Rezolvarea numericà a sistemelor de ecuatii Liniaré, de Jankó Béla. Bucuresti. Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Contributii la studiul capacitatii portante a fundatiilor, de Eugen Zaharescu, Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Camille Arambourg**, élu Membre de la Section de Géologie le 15 mai 1961, en remplacement de M. *Paul Fallot*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture du décret, en date du 27 juin 1961, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes XI, 2e série et XII, 3e série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Francesco Severi**, un fascicule extrait des *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL* intitulé : *Fisica subnucleare. Dalla materia pura alle particelle del principio di scambio nel cronotopo* (*Nota riassuntiva*);

— par M. **Hermann Staudinger**, son livre intitulé : *Arbeitserinnerungen.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Suzanne Gérard de Parrel. *Les troubles de la phonation.* Préface de Maurice Aubry.

2° Clément Jacquiot. *L'utilisation des rayons X dans les recherches et les essais sur les insectes xylophages. — Sur les mécanismes humoraux mis en jeu dans l'édification des structures pathologiques du bois. — Some present aspects of wood preservation in France.*

3° Willem J. Luyten. *A catalogue of 7 127 stars in the northern hemisphere with proper motions exceeding 0."2 annually.*

4° Ciba Foundation Study group n° 9. *Progesterone and the defence mechanism of pregnancy.* In honour of Dr G. W. Corner.

5° Académie des sciences de Lettonie. Institut de chimie. *Khimija, tekhnologija i primenenie proizvodnykh piridina i khinolina* (*Chimie, technologie et application des dérivés de la pyridine et de la quinoléine*). Colloque, Riga, octobre 1957.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Abaques caractéristiques pour la stabilisation des cheminées d'équilibre par emploi de résistances liquides.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Claria.**

Abaques fournissant immédiatement les valeurs limites de l'énergie dissipée dans ces résistances et de la section de la chambre d'équilibre.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a mis en évidence la condition à remplir pour stabiliser par l'emploi de résistances liquides une cheminée d'équilibre de section horizontale F inférieure à la section limite de Thoma F_{TH}.

Cette condition exige avec les notations adoptées que la constante K soit supérieure à une certaine valeur limite K_r donnée par l'expression suivante :

$$K_r = \frac{2}{h_0 - 2p_0}\left[h_0 - p_0 - 2p_0 h_0^2(1 - 2p_0^2)\right]. \tag{1}$$

Nous avons établi un abaque donnant en fonction de p_0 pour diverses valeurs de h_0 les valeurs de K_r (*fig.* 1).

Sur la figure 2, nous reproduisons à une échelle différente et avec plus de détails la portion de l'abaque correspondant aux valeurs de p_0 inférieures à 0,025.

On peut remarquer que pour K = 0, on retrouve la condition de Thoma entre les valeurs caractéristiques de p_0 et h_0, c'est-à-dire : $2\,p_0\,h_0 = 1$.

Pour les applications, il est intéressant de mettre en évidence la section limite F_r de la cheminée d'équilibre correspondant aux diverses valeurs de K.

Pour la déterminer remarquons que la condition $K > K_r$ peut s'écrire :

$$K > \frac{2Z_*}{H_0 - 2P_0}\left[\frac{H_0}{Z_*} - \frac{P_0}{Z_*} - \frac{2P_0H_0^2}{Z_*^3}\left(1 - \frac{2P_0^2}{Z_*^2}\right)\right] \tag{2}$$

ou, après transformations,

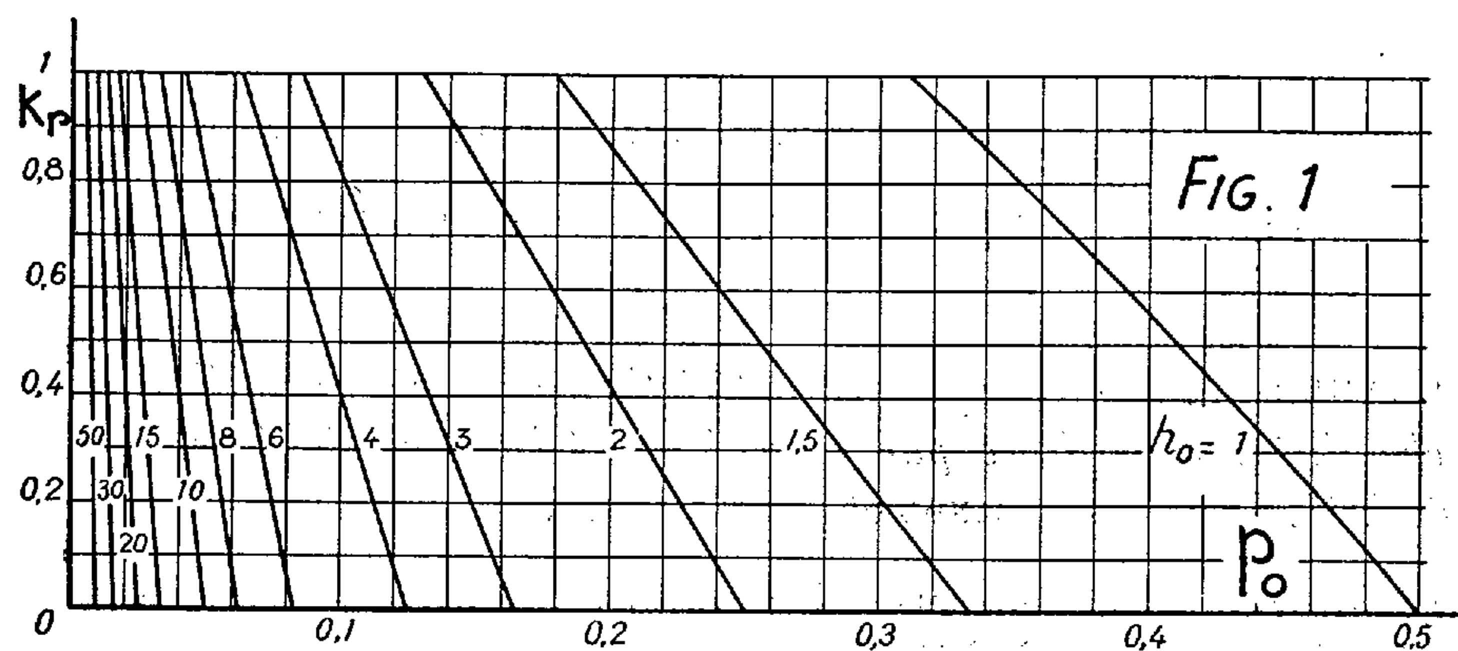
$$Z_*^4 - \frac{4P_0H_0^2}{H_0(2-K) - 2P_0(1-K)}Z_*^2 + \frac{8P_0^3H_0^2}{H_0(2-K) - 2P_0(1-K)} < 0.$$

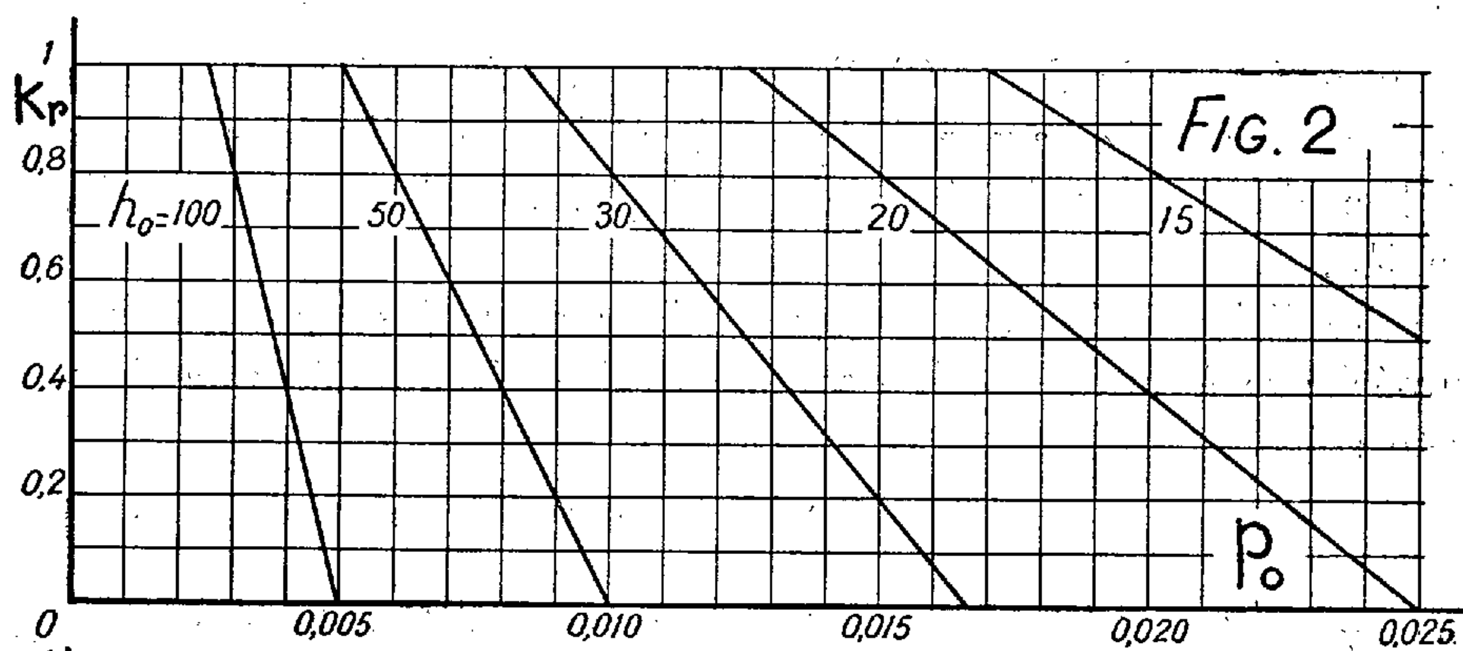
La section de Thoma ayant pour valeur

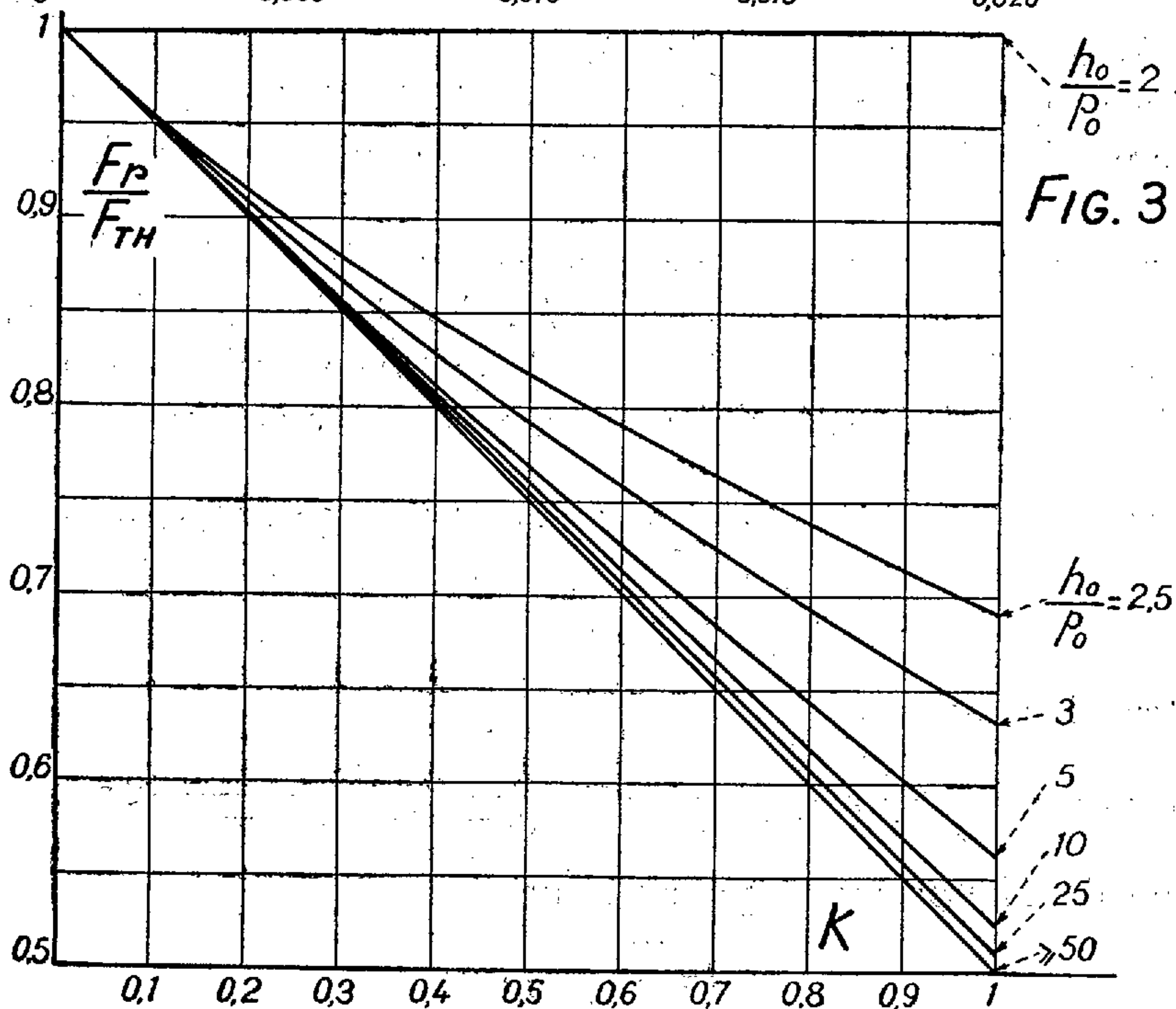
$$F_{TH} = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{H_0P_0},$$

on peut écrire, avec les notations classiques,

$$Z_*^2 = W_0^2\frac{Lf}{gF} = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{H_0P_0}\,\frac{2H_0P_0}{F} = 2H_0P_0\frac{F_{TH}}{F}$$







ou

$$Z_*^2 = \frac{2 H_0 P_0}{\Omega}, \quad \text{en posant} \quad \Omega = \frac{F}{F_{TH}},$$

Ω étant inférieur à l'unité par hypothèse.

En remplaçant Z_*^2, on obtient l'inégalité

$$(3)\qquad \Omega^2 - \frac{H_0}{P_0}\Omega + \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] < 0.$$

Du fait que $0 < K < 1$ et $H_0 > 2P_0$ on a

$$H_0(2-K) - 2P_0(1-K) > 0.$$

On en déduit

$$f(0) = \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] > 0.$$

D'autre part, on a

$$f(1) = -\frac{K(H_0 - 2P_0)}{2P_0} < 0.$$

Le trinome constituant le premier membre de l'inégalité a donc deux racines, Ω' et Ω'', positives puisque

$$\Omega'\Omega'' = \frac{1}{2P_0}[H_0(2-K) - 2P_0(1-K)] > 0,$$

$$\Omega' + \Omega'' = \frac{H_0}{P_0} > 0$$

et l'on a donc

$$0 < \Omega' < 1 < \Omega''.$$

L'inégalité (3) conduit à la double condition

$$\Omega' < \Omega < \Omega''.$$

Mais Ω étant, par hypothèse, inférieur à 1, la condition $\Omega < \Omega''$ est toujours satisfaite.

On doit donc retenir uniquement la condition

$$\Omega > \Omega' \qquad \text{ou} \qquad F > F_{TH}\,\Omega',$$

soit

$$F > F_{TH}\frac{H_0}{2P_0}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P_0}{H_0}\left[2 - K - \frac{2P_0}{H_0}(1-K)\right]}\right]$$

ou encore

$$F > F_r,$$

avec

$$(4)\qquad F_r = F_{TH}\frac{h_0}{2p_0}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{2p_0}{h_0}\left[2 - K - \frac{2p_0}{h_0}(1-K)\right]}\right].$$

On vérifie aisément que, si l'on fait $K = 0$, on obtient

$$F_r = F_{TH},$$

résultat normal puisqu'en l'absence de dissipation d'énergie dans les résistances ($K = 0$) la stabilité ne peut exister que si la section de la chambre est supérieure à la section donnée par la formule de Thoma.

On remarque que le rapport de la section limite F_r à la section de Thoma F_{TH} ne dépend que de K et du rapport p_0/h_0.

L'abaque de la figure 3 donne les valeurs de F_r/F_{TH} en fonction de K et de p_0/h_0.

Si l'on fait tendre $h_0/p_0 = 1/y$ vers l'infini, le rapport F_r/F_{TH} tend vers la forme $1/2y\left[1 - \sqrt{1 - 2y[2 - K]}\right]$, expression indéterminée dont la vraie valeur pour $y = 0$, obtenue, par exemple, par application de la règle de l'Hopital, donne

$$\frac{F_r}{F_{TH}} = 1 - 0,5\,K,$$

équation de la droite avec laquelle tendent à se confondre les courbes relatives aux valeurs élevées de h_0/p_0.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1251.

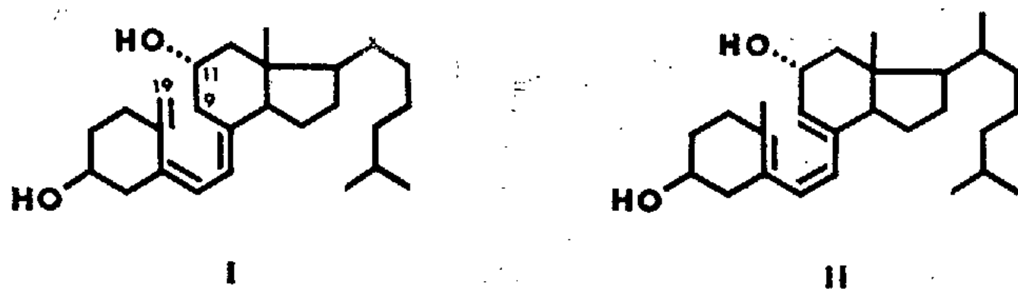
CHIMIE ORGANIQUE. — *La condition de l'équilibre précalciférol ⇌ calciférol et l'effet vitaminique* D. Note de MM. **Léon Velluz** et **Gaston Amiard.**

L'isomérisation réversible du calciférol en précalciférol n'est plus observée sur le 11 α-hydroxycholécalciférol, qui apparaît en même temps dénué d'effet vitaminique D notable.

Dans plusieurs Notes réservées au sujet depuis une dizaine d'années ([1]), nous avons fait connaître que la réaction photochimique génératrice de la vitamine D conduisait non pas au calciférol, mais à un précurseur jusque-là méconnu : le précalciférol. Nous avons déduit de cette observation, en 1949, l'existence d'un équilibre purement thermique entre le précalciférol et le calciférol.

Aujourd'hui encore, malgré une certaine généralisation du phénomène ([2]), l'isomérisation réversible du précalciférol en vitamine D n'est pas sans offrir quelques difficultés d'interprétation. Puisqu'il s'agit là d'un phénomène quasi spontané, ne nécessitant aucune lumière, apparaissant en solvant neutre dès la température ambiante, son mécanisme ne peut être tenu comme électrophile ni comme nucléophile, compte tenu de son insensibilité à la catalyse acide-base. On ne peut pour autant le considérer comme radicalique, car il n'est pas non plus influençable par les promoteurs ou les inhibiteurs ([3]). Il vient surtout à l'esprit, dans ce cas, que l'inusuelle facilité du transfert réversible d'hydrogène sur les sommets terminaux du triène central est, en fait, solidaire d'une très grande proximité entre les carbones 9, 10 et 19.

En adoptant cette représentation, il faut dès lors s'attendre à ce que certaines influences d'ordre stérique ou électronique, exercées précisément au niveau des positions 9-10-19, perturbent la réversibilité de l'ensemble. C'est ce que nous venons d'observer en insérant dans le cycle C du calciférol (I) et du précalciférol (II) l'hydroxyle en 11 qui est par ailleurs caractéristique des hydrocortisones.



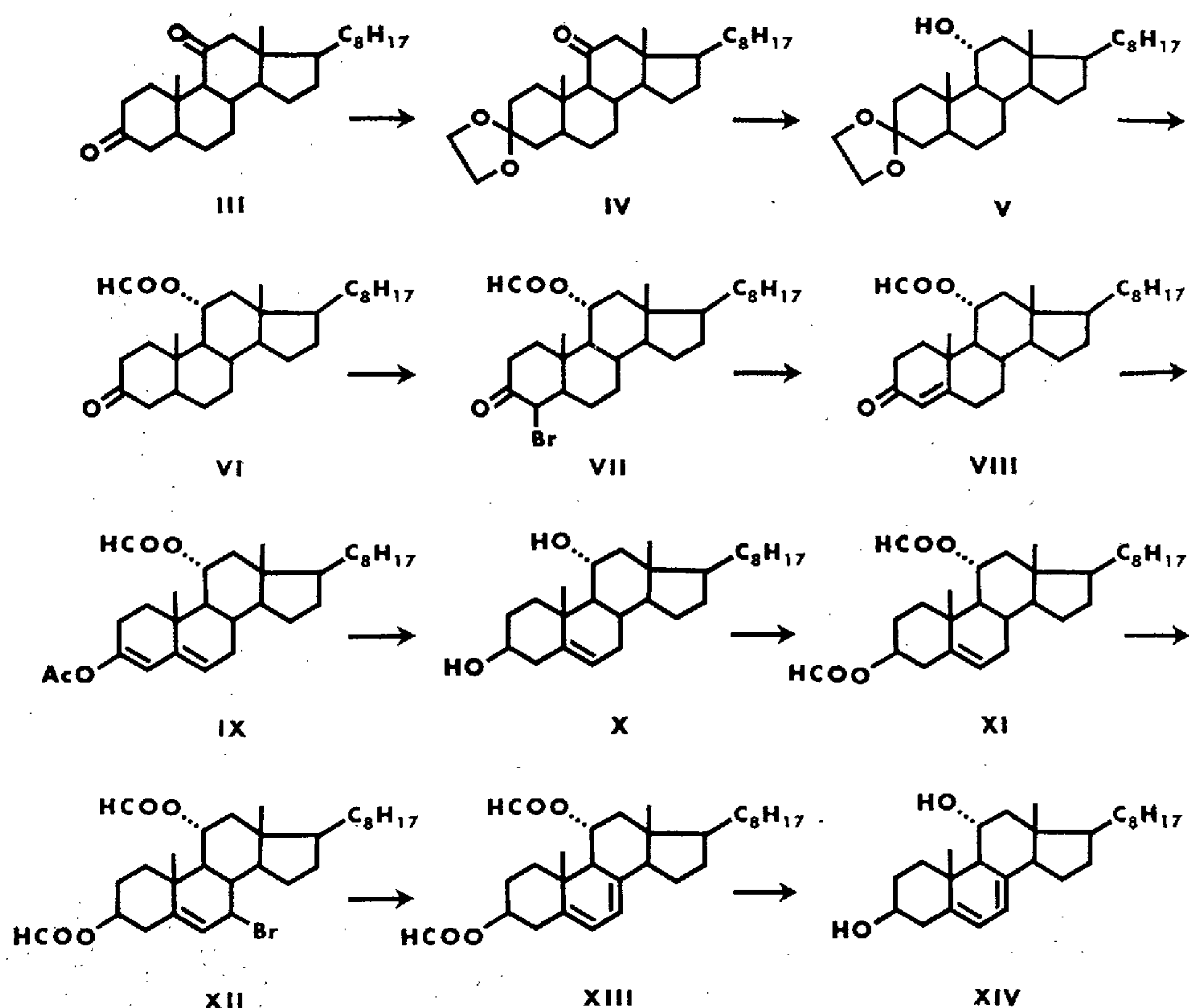
1. Pour préparer le 11 α-hydroxycholécalciférol (I), nous avons irradié de la manière habituelle le 3 β, 11 α-dihydroxycholesta 5.7-diène, lui-même non décrit jusqu'ici et obtenu en onze stades (III-XIV), par les méthodes

classiques à partir du 3.11-dioxo (5 β)-cholestane déjà connu ([4]). Les constantes des principaux termes intermédiaires de cette préparation sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

Intermédiaires du 11 α-hydroxycholécalciférol.	F_{inst} (°C).	$[\alpha]_D$.	λ_{max} (en éthanol) (mμ).
(IV)	92	+ 54 ($CHCl_3$)	-
(VI)	113	— 1 »	-
(VIII)	116	+ 81 »	241 (ε = 15 500)
(IX)	110	—137 »	234 (ε = 19 350)
(X)	154	— 41 »	-
(XI)	142	— 68 »	-
(XIII)	160	— 34 »	270 (ε = 11 400) 280 (ε = 11 960) 292 (ε = 6 700)
(XIV)	156	— 49 (EtOH)	271 (ε = 11 050) 282 (ε = 11 720) 294 (ε = 6 650)

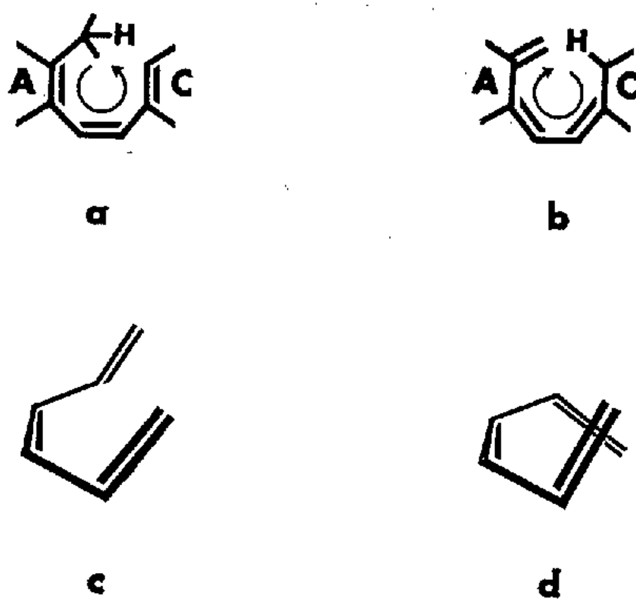
Le 11 α-hydroxycholécalciférol cristallise de l'hexane en belles aiguilles solvatées incolores, $[\alpha]_D$ + 58° (c = 1 %, éthanol, après désolvatation). Son bis-*p*-phénylazobenzoate est également cristallisé, F 164°, $[\alpha]_D$ + 79° (c = 0,5 %, benzène). Le spectre infrarouge de la substance montre la



présence du groupe méthylénique (vers 900 cm^{-1} en $CHCl_3$), comme dans les cholé- et ergocalciférols déjà connus. Le spectre ultraviolet est également analogue : λ_{max} 264 mμ, $\varepsilon = 18\,500$ (éthanol). Mais, contrairement à ce qu'on a observé jusqu'ici sur différents calciférols, le chauffage modéré d'une solution benzénique du produit, de son bis-*p*-phénylazobenzoate, ou encore de son bis-dinitrobenzoate, soit au reflux pendant 1 h, soit à 60° pendant 18 h, ne provoque pas de changement appréciable dans l'activité optique ni dans le spectre ultraviolet, alors que le même traitement appliqué au produit d'irradiation non chauffé, c'est-à-dire au précalciférol correspondant, fait apparaître l'augmentation prévue et substantielle du pouvoir rotatoire (par exemple de — 23° à + 13°,5), qui correspond à l'isomérisation du précalciférol en calciférol.

Ainsi, l'équilibre calciférol $\rightleftharpoons$ précalciférol apparaît profondément influencé par l'hydroxylation en 11 α. La comparaison du spectre de résonance magnétique nucléaire de la nouvelle substance (I), chauffée dans le benzène, avec les spectres fournis par des mélanges de calciférol$_3$ et de précalciférol$_3$, confirme plus clairement encore qu'aucune régressibilité de cet équilibre vers l'hydroxyprécalciférol correspondant (II) n'est plus saisissable.

2. Comme nous l'avons suggéré antérieurement [3], l'isomérisation calciférol $\rightleftharpoons$ précalciférol résulte de transferts électroniques circulaires de faible entropie d'activation et de caractère intramoléculaire, ce que démontre la non-insertion de deutérium lorsque la réaction est effectuée en éthanol deutéré [2]. Une éventuelle inhibition de ces transferts circulaires pourrait être due, soit à un effet stérique interdisant la formation du pseudo-cycle octogonal (*a*, *b*), soit à un effet polaire s'opposant au déplacement électronique.



A la vérité, l'étude de la molécule du 11 α-hydroxycholécalciférol (I) sur modèles de Brigleb ne révèle aucune gêne stérique provoquée par l'hydroxyle 11 α équatorial lors de la formation du pseudo-cycle octogonal, et ceci aussi bien avec la conformation parallèle (*c*) qu'avec la conformation croisée (*d*) des liaisons terminales du triène.

Aussi en vient-on, de préférence au point de vue stérique qui avait pu rendre compte du déplacement de l'équilibre vers la forme précalciférol lorsque la structure est dépourvue de cycle D ([2]), à l'idée d'un certain effet polaire exercé par l'hydroxyle 11 α. Il n'est pas impossible de penser ici que le dipôle engendré par la liaison C—O s'oppose au transfert électronique qui convertit le calciférol en précalciférol, sans pour autant affecter le mouvement inverse des électrons qui transforme le précalciférol en calciférol. Dans ce cas, d'ailleurs, le caractère soit allylique, soit homoallylique de l'hydroxyle 11, dans le précalciférol ou dans le calciférol, peut également jouer un rôle.

3. Il résulte de l'expérimentation biologique entreprise parallèlement, dans notre laboratoire ([5]), sur le 11 α-hydroxycholécalciférol (I) que cette substance est dénuée de toute activité vitaminique D notable.

En effet, administré en solution huileuse, à des doses pouvant s'élever jusqu'à 2,5 γ par jour (soit 100 fois l'unité-rat de cholécalciférol), le 11 α-hydroxycholécalciférol ne guérit pas le rachitisme expérimental. A hautes doses (20 mg/kg par jour), il ne provoque pas chez le Rat les lésions caractéristiques de l'hypervitaminose D : calcifications cardiovasculaires, intestinales et rénales, ni une élévation significative de la calcémie.

En bref, l'effet stabilisateur exercé par l'hydroxyle en 11 sur la structure du calciférol s'accompagne ici d'une disparition des propriétés biologiques. Et tout se passe, en définitive, comme s'il existait une corrélation entre la manifestation de l'effet vitaminique D et la possibilité pour l'équilibre précalciférol ⇌ calciférol de s'installer.

([1]) L. Velluz, A. Petit, G. Michel et G. Rousseau, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1287; L. Velluz et G. Amiard, *ibid.*, 228, 1949, p. 692, 853 et 1037; L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *ibid.*, 240, 1955, p. 2076, 2156 et 2326; 244, 1957, p. 1794.

([2]) J. L. M. A. Schlatmann, *Thèse*, Université de Leyde, 15 mars 1961.

([3]) M. Legrand et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2502.

([4]) D. N. Kirk et V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1691.

([5]) Par Mme Th. Feyel-Cabanes et D. Branceni, Communication privée.

(Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Une généralisation du principe de Blaschke.* Note (*) de M. **Heinz Gottfried Helfenstein**, présentée par M. Gaston Julia.

Définitions. — Le principe de Blaschke rapproche les notions de convergence d'ensembles et de convexité.

1. Pour définir *la convergence* considérons une suite de sous-ensembles non vides S_n dans un espace topologique E. Nous dirons que les S_n convergent vers l'ensemble non vide $S \subset E$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

a. tout voisinage de chaque point de S contient des points communs avec presque tous les S_n;

b. tous les points d'accumulation de toutes les suites $\{P_n\}$, $P_n \in S_n$, sont des points de S.

C'est la définition de « abgeschlossener Limes » de Hausdorff [*voir* (5)]. Hadwiger (4) a démontré un principe de convergence analogue au principe de Blaschke pour les ensembles fermés dans les espaces euclidiens. Plus généralement, Busemann a établi dans (1) et (2) le même principe sous les hypothèses suivantes à l'égard de l'espace E :

(H) E est un espace de Hausdorff qui est localement compact, et qui possède une base dénombrable des ensembles ouverts. Alors on peut introduire dans l'espace F des sous-ensembles fermés non vides de E une topologie satisfaisant aux mêmes conditions (H). Ces conditions topologiques sont équivalentes à la possibilité de métriser E et F par des métriques normales au sens de Cartan : Tout ensemble infini borné admet un point d'accumulation (3). Une manière possible de lier une de ces métriques $\rho(P, Q)$ de E avec une métrique σ de F est donnée par la relation suivantes [*voir* (1)] :

$$\sigma(M, N) = \sup_{X \in E} \{ |\rho(X, M) - \rho(X, N)| \exp[-\rho(P, X)] \},$$

où M et N sont deux éléments de F, P désigne un point fixe de E, et $\rho(X, M) = \inf_{m \in M} \rho(X, m)$. La convergence $M_n \to M$ est alors équivalente à $\lim_{n \to \infty} \sigma(M_n, M) = 0$.

2. Ayant établi l'existence d'une métrique on s'en sert pour définir aussi *la convexité.* La longueur L (*c*) d'une courbe *c* continue et rectifiable joignant les deux points A et B satisfait à l'inégalité $L(c) \geq \rho(A, B)$; dans le cas d'égalité *c* s'appelle un segment.

a. L'ensemble non vide C de E s'appelle convexe au sens de Menger [M-convexe, *voir* [6]] si A et B étant deux points différents de C il existe un point « intermédiaire » X de C différent de A et de B et satisfaisant à

$$\rho(A, B) = \rho(A, X) + \rho(X, B).$$

b. L'ensemble non vide C de E est dit convexe au sens de Busemann [B-convexe, [1]] s'il y a un et un seul segment S (X, Y) joignant deux points quelconques X et Y de l'adhérence de C, et si $S(X, Y) \subset C$.

Pour chacune de ces notions de convexité nous allons démontrer une généralisation du principe de Blaschke.

3. Théorème A. — *Soit* E *un espace métrique normal au sens de Cartan. Toute famille infinie bornée d'ensembles de* E *non vides, fermés et* M-*convexes contient une suite partielle* $\{C_n\}$ *convergente vers un ensemble* C *non vide fermé et* M-*convexe. C'est-à-dire : L'espace des ensembles fermés et* M-*convexes est normal lui-même.*

Preuve. — D'après le théorème mentionné sous le n° 1 il existe une suite partielle $\{C_n\}$ convergente vers un ensemble C non vide et fermé. Il reste à démontrer que C est convexe lui-même. Écartant le cas trivial où C contient un seul point considérons deux points X et Y différents de C et choisissons deux suites $V_n(X)$ et $V_n(Y)$ de voisinages dont les rayons tendent vers zéro. En vertu de la condition *a* du n° 1 il existe pour chaque *n* un nombre naturel N (*n*) de manière que C_N ait des points X_N, Y_Y en commun avec $V_n(X)$ et $V_n(Y)$ respectivement. Comme un ensemble fermé d'un espace normal C_N est un sous-espace métrique normal, donc il contient un « milieu » Z_N [*voir* [6]), c'est-à-dire un point satisfaisant aux conditions

$$(1) \qquad \rho(X_N, Z_N) = \rho(Y_N, Z_N) = \frac{1}{2}\rho(X_N, Y_N).$$

En appliquant l'inégalité du triangle nous obtenons de (1)

$$\rho(X, Z_N) \leqq \rho(X, X_N) + \rho(X_N, Z_N) = \rho(X, X_N) + \frac{1}{2}\rho(X_N, Y_N)$$
$$< \rho(X, X_N) + \frac{1}{2}[\rho(X_N, X) + \rho(X, Y) + \rho(Y, Y_N)].$$

Le second membre ne dépend pas des Z_n; la suite des Z_n est donc bornée, et il existe une suite partielle des C_N (que nous appellerons de même C_N) avec la propriété que $\lim_{n \to \infty} Z_N = Z$ existe. D'après la condition *b* du n° 1 Z est un point de C. Il est aussi un milieu de XY : En appliquant quatre fois l'inégalité du triangle il s'ensuit que

$$|\rho(X_N, Z_N) - \rho(X, Z)| \leqq \rho(X_N, X) + \rho(Z_N, Z),$$
$$|\rho(Y_N, Z_N) - \rho(Y, Z)| \leqq \rho(Y_N, Y) + \rho(Z_N, Z).$$

En tenant compte de (1) nous en déduisons

$$|\rho(X, Z) - \rho(Y, Z)| = |\rho(X, Z) - \rho(X_N, Z_N) + \rho(Y_N, Z_N) - \rho(Y, Z)$$
$$\leqq \rho(X_N, X) + \rho(Z_N, Z) + \rho(Y_N, Y) + \rho(Z_N, Z).$$

En choisissant N suffisamment grand le second membre devient arbitrairement petit; le premier membre ne dépendant pas de N on conclut que $\rho(X, Z) = \rho(Y, Z)$, et de même $\rho(X, Z) = (1/2)\,\rho(X, Y)$. L'ensemble C est donc M-convexe.

4. Le principe de Blaschke pour la convexité de Busemann n'est pas strictement analogue au théorème A; par exemple, il y a des domaines convexes sur une sphère tendant vers la demi-sphère qui ne l'est pas. Il faut donc se limiter aux parties de l'espace donné où les segments sont uniques. La proposition suivante s'applique par exemple aux espaces de Busemann droits (« straight G-spaces »). Dans les espaces généraux de Busemann il s'agit d'une propriété locale : elle est vraie au moins dans chaque voisinage $S[p, \rho_1(p)]$.

THÉORÈME B. — *Soit* E *un espace métrique normal dans lequel il existe un seul segment au plus joignant deux points quelconques. Parmi une collection infinie bornée d'ensembles de* E *non vides, fermés et* M-*convexes on peut choisir une suite* $\{C_n\}$ *convergente vers un ensemble* C *fermé et* B-*convexe.*

Preuve. — Sous nos hypothèses les ensembles C sont, eux aussi, B-convexes. En effet, les C_n étant des ensembles fermés plongés dans un espace normal ils sont eux-mêmes normaux, et par conséquence, des espaces métriques complets et M-convexes. On conclut d'un théorème de Menger qu'il existe un segment joignant une paire quelconque de points de C. En appliquant le théorème A et la remarque précédente à C nous obtenons le résultat énoncé.

Remarques. — 1. A l'aide du lemme d'Ascoli on peut montrer que pour tout segment S de C il existe une suite $\{S_n\}$ de segments, $S_n \in C_n$, convergeant uniformément vers S.

2. Si l'on se donne arbitrairement $\varepsilon > 0$ et un point $P \in C$, il existe — en vertu de la condition *a* du nº 1 — un nombre naturel $N(\varepsilon, P)$ tel qu'il y ait pour $n > N(\varepsilon, P)$ au moins un point de C_n dans le voisinage de P de rayon ε. Nous appelons la convergence $C_n \to C$ uniforme si l'on peut prendre le même $N(\varepsilon)$ pour tous les points P de C. Alors on prouve au moyen du théorème de Heine-Borel le corollaire suivant : Si au théorème B l'ensemble limite C est borné la convergence $C_n \to C$ est uniforme.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) H. BUSEMANN, *The Geometry of Geodesics*, New York, 1955.

(2) H. BUSEMANN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 54, 1943, p. 171-184.

(3) E. CARTAN, *Leçons sur la géométrie des espaces de Riemann*, Paris, 1928.

(4) H. HADWIGER, *Portugalia Mathematica*, 8, fasc. 1, 1949, p. 13-15.

(5) F. HAUSDORFF, *Grundzüge der Mengenlehre*, New-York, 1949.

(6) K. MENGER, *Math. Ann.*, 100, 1928, p. 75-113.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Remarque sur l'évaluation d'intégrales par la méthode de Monte-Carlo.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Laurent**, présentée par M. Joseph Pérès.

Lorsque les premières dérivées de la fonction à intégrer existent et sont continues, il est avantageux d'effectuer un changement de fonction avant d'utiliser l'échantillonnage systématique.

Considérons le calcul de l'intégrale $I = \int_0^1 f(x)\,dx$. L'estimateur le plus simple pour évaluer I est $f(\xi)$, ξ étant une variable aléatoire uniformément distribuée sur l'intervalle (o, 1). On peut également utiliser comme dans la théorie de l'échantillonnage (échantillon systématique) l'estimateur $U_N f(\xi)$ défini par

$$U_N f(\xi) = \frac{1}{N}\sum_{j=0}^{N-1} f\left(\frac{\xi+j}{N}\right).$$

En supposant que les m premières dérivées de f existent et sont continues sur (o, 1) on a, d'après la formule d'Euler-Maclaurin :

$$U_N f(x) - \int_0^1 f(t)\,dt = \sum_{\nu=1}^{m} \frac{B_\nu(x)\,\Delta^{(\nu-1)} f}{\nu\,!\,N^\nu} - \int_0^1 \frac{\overline{B}_m(x-t)}{m\,!\,N^{m+1}}\left[\sum_{j=0}^{N-1} f^{(m)}\left(\frac{t+j}{N}\right)\right] dt,$$

avec

$$\Delta^{(\nu)} f = f^{(\nu)}(1) - f^{(\nu)}(0);$$

$B_\nu(x)$, polynome de Bernoulli de degré ν;

$\overline{B}_\nu(x)$, fonction de période 1 coïncidant avec $B_\nu(x)$ sur (o, 1).

On montre facilement que

$$\int_0^1 \frac{\overline{B}_m(x-t)}{m\,!\,N^{m+1}}\left[\sum_{j=0}^{N-1} f^{(m)}\left(\frac{t+j}{N}\right)\right] dt = \frac{1}{N^m}\,\varepsilon_N(x).$$

ε_N tendant uniformément vers zéro quand N tend vers l'infini :

$$\mathrm{Var}[U_N f(\xi)] = \int^1 \left[\sum_{\nu=1}^{m} \frac{B_\nu(x)\,\Delta^{(\nu-1)} f}{\nu\,!\,N^\nu} + \frac{\varepsilon_N(x)}{N^m}\right]^2 dx$$

et en appelant $B_n = B_n(0)$ le $n^{\text{ième}}$ nombre de Bernoulli :

$$\mathrm{Var}[U_N f(\xi)] = \sum_{\substack{\nu+\mu\leq m\\ \mu,\nu\geq 1}} \frac{(-1)^{\nu-1}\,\Delta^{(\nu-1)} f\,\Delta^{(\mu-1)} f\,B_{\mu+\nu}}{N^{\nu+\mu}(\mu+\nu)\,!} + o\left(\frac{1}{N^m}\right)$$

$$= \frac{\Delta^{(0)2}}{12\,N^2} + \frac{\Delta^{(1)2} - 2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(2)}}{720\,N^4} + \frac{\Delta^{(2)2} - 2\,\Delta^{(1)}\,\Delta^{(3)} + 2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(4)}}{30\,240\,N^6}$$

$$+ \frac{\Delta^{(3)2} - 2\,\Delta^{(2)}\,\Delta^{(4)} + 2\,\Delta^{(1)}\,\Delta^{(5)} - 2\,\Delta^{(0)}\,\Delta^{(6)}}{1\,209\,600\,N^8} + o\left(\frac{1}{N^8}\right).$$

On voit donc qu'on a intérêt à effectuer une transformation préalable de la fonction f qui n'altère pas la valeur de l'intégrale et telle que la nouvelle fonction g vérifie $\Delta^{(j)} g = 0$ jusqu'à un rang en j aussi élevé que possible. Hammersley-Morton [1] proposent pour cela un procédé qui permet d'annuler $\Delta^{(0)} g$ et $\Delta^{(1)} g$ [par exemple : $g(x) = T_\alpha f(x) = \alpha f(\alpha x) + (1-\alpha) f(1-(1-\alpha)x)$; α choisi tel que $T_\alpha f(0) = T_\alpha f(1)$]. Halton-Handscomb [2] donnent un moyen plus systématique pour y parvenir. On remarque que

$$\Delta^{(m)}(U_n f(x)) = \frac{1}{n^{m+1}} \Delta^{(m)} f(x), \qquad \Delta^m(U_n f(1-x)) = \frac{(-1)^{m+1}}{n^{m+1}} \Delta^{(m)} f(x).$$

De sorte que, pour une certaine combinaison linéaire de $U_p f(x)$ et $U_q(x)$, on peut obtenir une nouvelle fonction pour laquelle $\Delta^{(m)}$ est nul; par exemple :

$$S^{(m)} f(x) = \frac{2^{m+1} U_2 f(x) - f(x)}{2^{m+1} - 1}; \qquad \Delta^{(r)}(S^{(m)} f) = \begin{cases} 0 & \text{si } r = m; \\ \dfrac{2^{m-r} - 1}{2^{m+1} - 1} \Delta^{(r)} f & \text{si } r \neq m; \end{cases}$$

$$Df(x) = \frac{1}{2}[f(x) + f(1-x)]; \qquad \Delta^{(r)}(Df) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \text{ pair}, \\ \dfrac{1}{2^{r+1}} \Delta^{(r)} f & \text{si } r \text{ impair}; \end{cases}$$

$$E(S^{(m)} f(\xi)) = E(D f(\xi)) = E(f(\xi)) = I.$$

L'application successive des opérateurs $S^{(m)}$, D et T_α permet d'obtenir des fonctions admettant la même intégrale I, et telles que les $\Delta^{(j)}$ soient nuls pour $j < M$. Exemple :

$$S_M f = S^{(M-1)} S^{(M-2)} \ldots S^{(1)} T_\alpha f,$$
$$S_M^* f = S^{(M-1)} S^{(M-2)} \ldots S^{(1)} S^{(0)} f,$$
$$F_M f = S^{(M-2)} S^{(M-4)} \ldots S^{(3)} S^{(1)} D f \quad (\text{M impair}).$$

On peut aussi procéder de la manière suivante :

Appelons :

$$H_M f(x) = \alpha_1 U_1 f(x) + \alpha_2 U_2 f(x) + \alpha_3 U_3 f(x) + \ldots + \alpha_{M+1} U_{M+1} f(x)$$

$$K_M f(x) = \frac{\alpha_1}{2}(U_1 f(x) + U_1 f(1-x)) + \ldots + \frac{\alpha_{\frac{M+1}{2}}}{2}\left(U_{\frac{M+1}{2}} f(x) + U_{\frac{M+1}{2}} f(1-x)\right).$$

(M impair),

Pour que les $H_M f$ et $K_M f$ soient des estimateurs de I il faut poser $\sum \alpha_i = 1$. En choisissant correctement les α_i on obtiendra $\Delta^{(j)}(H_M f) = 0$ [ou $\Delta^{(j)}(K_M f) = 0$] pour $j < M$; les variances des estimateurs obtenus en appliquant U_N aux nouvelles fonctions $H_M f$ et $K_M f$ s'écrivent

$$\text{Var}(U_N H_M f) \sim \frac{(\Delta^{(M)} H_M f)^2 \, |B_{2M+2}|}{(2M+2)! \, N^{2M+2}},$$

$$\text{Var}(U_N K_M f) \sim \frac{(\Delta^{(M)} K_M f)^2 \, |B_{2M+2}|}{(2M+2)! \, N^{2M+2}}.$$

Exemples (les valeurs approchées des variances sont valables pour N suffisamment grand) :

$$H_1 f(x) = -f(x) + \left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right],$$

$$H_2 f(x) = \frac{1}{2}\left[f(x)\right] - 2\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right] + \frac{3}{2}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + f\left(\frac{x+1}{3}\right) + f\left(\frac{x+2}{3}\right)\right],$$

$$H_3 f(x) = -\frac{1}{6}\left[f(x)\right] + 2\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right)\right] - \frac{9}{2}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + f\left(\frac{x+1}{3}\right) + f\left(\frac{x+2}{3}\right)\right] + \frac{8}{3}\left[f\left(\frac{x}{4}\right) + \ldots\right],$$

$$\mathrm{Var}(U_N H^M f(\xi)) = h_M \frac{(\Delta^{(M)} f)^2 \,|B_{2M+2}|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}}; \qquad h_1 = \frac{1}{4}; \qquad h_2 = \frac{1}{36}; \qquad h_3 = \frac{1}{576};$$

$$K_1 f(x) = \frac{1}{2}\left[f(x) + f(1-x)\right],$$

$$K_3 f(x) = -\frac{1}{6}\left[f(x) + f(1-x)\right] + \frac{1}{3}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) + f\left(\frac{1-x}{2}\right) + f\left(\frac{2-x}{2}\right)\right],$$

$$K_5 f(x) = \frac{1}{48}\left[f(x) + f(1-x)\right] - \frac{4}{15}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + f\left(\frac{x+1}{2}\right) + f\left(\frac{1-x}{2}\right) + f\left(\frac{2-x}{2}\right)\right] + \frac{27}{80}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + \ldots + f\left(\frac{1-x}{3}\right) + \ldots\right],$$

$$K_7 f(x) = -\frac{1}{720}\left[f(x) + f(1-x)\right] + \frac{4}{45}\left[f\left(\frac{x}{2}\right) + \ldots\right] - \frac{243}{560}\left[f\left(\frac{x}{3}\right) + \ldots\right] + \frac{128}{315}\left[f\left(\frac{x}{4}\right) + \ldots\right],$$

$$\mathrm{Var}(U_N K_M f(\xi)) = k_M \frac{(\Delta^{(M)} f)^2 \,|B_{2M+2}|}{(2M+2)!\, N^{2M+2}}; \quad k_1 = 1; \quad k_3 = \frac{1}{16}, \quad k_5 = \frac{1}{1296}; \quad k_7 = \frac{1}{331776}.$$

Les opérateurs H_M et K_M semblent plus avantageux que les précédents S_M, S_M^* ou F_M. Par exemple, pour aboutir sensiblement au même résultat, F_M coûte $(2^{M+1/2} - 1)2$ calculs de f alors que K_M n'en exige que $[(M+1)(M+3)]/4$.

M	1.	3.	5.	7.	9.
Nombre de calculs de f pour F_M	2	6	14	30	62
Nombre de calculs de f pour K_M	2	6	12	20	30

Le procédé s'étend facilement à l'évaluation d'intégrales multiples.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) Hammersley et Morton, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 52, 1956, p. 449.

(2) Halton et Handscomb, *J. Ass. Comp. Mach.*, 4, 1957, p. 329.

ASTRONOMIE. — *Sur la mesure de la vitesse radiale de Vénus par la photographie électronique.* Note (*) de MM. **Maurice Duchesne**, **Louis Gallouet** et **Bernard Guinot**, présentée par M. André Lallemand.

La photographie électronique a permis d'obtenir, dans d'excellentes conditions, des spectres de Vénus et du Soleil destinés à la mesure de la constante de l'aberration par une méthode interférentielle.

L'un de nous a mesuré la vitesse radiale de Vénus pour en déduire la constante de l'aberration ([1]), ([2]). Rappelons que la méthode consiste à placer un étalon de Fabry-Pérot devant le spectrographe; avec des cales de 4 mm d'épaisseur le déplacement des raies solaires, dû au mouvement de Vénus, est de l'ordre d'une demi-frange vers $\lambda = 0{,}55\,\mu$. L'emploi de la méthode interférentielle nécessite des spectres larges; en outre, comme il s'agit de spectres à raies d'absorption, c'est la transparence moyenne de l'étalon qu'il faut considérer et non la transparence au sommet des anneaux. La présence de l'étalon adopté oblige à multiplier par 30 environ le temps de pose; ce temps de pose ne devant pas excéder une trentaine de minutes, à cause de la variation de la vitesse radiale de Vénus, due à la rotation terrestre, nous avions dû nous contenter de spectres de faible dispersion. Notre conclusion ([2]) était qu'on pourrait diminuer les erreurs de mesure en utilisant des spectres plus larges et plus dispersés, et aussi, en resserrant la fente d'entrée du spectrographe, de sorte que les cannelures sur le fond continu soient juste visibles. Ces modifications entraînant une augmentation de temps de pose incompatible avec la photographie classique, nous avons pensé pouvoir utiliser la caméra électronique, qui permet d'obtenir un gain important de sensibilité et une amélioration de la finesse des images. Dans ce but le spectrographe a été modifié; les distances focales du collimateur et de la chambre photographique ont été portées à 1,75 et 1,5 m; dans ces conditions la dispersion des spectres projetés sur la photocathode de la caméra est de 7,1 Å/mm. Nous avons apporté les améliorations optiques que nous avions jugé nécessaires ([2]); en outre, un miroir, placé peu avant le foyer de la chambre, renvoie le faisceau vers le bas; le spectre se trouvant ainsi dans un plan horizontal l'adaptation de la caméra a été très facilitée.

Les premiers essais ont commencé au début de juin 1961 et nous avons déjà obtenu d'excellents spectres de Vénus et du Soleil qui permettront des mesures très améliorées des vitesses radiales. Pour ces expériences nous avons employé la nouvelle technique d'utilisation de la caméra électronique ([3]), qui facilite considérablement sa préparation et améliore ses performances.

La figure 1 représente un spectre de Vénus obtenu électroniquement, par ciel médiocre, en 15 m de pose sur plaque nucléaire Ilford G_5; étant donné

que la planète est observée à 20° environ au-dessus de l'horizon, l'absorption atmosphérique augmente beaucoup le temps de pose; d'après des expériences antérieures, une image aussi dense aurait pu être obtenue en 5 m dans des conditions atmosphériques plus favorables. En raison de la caractéristique linéaire des plaques corpusculaires, d'une part, et de l'absence de voile parasite, d'autre part, il eût été encore possible de diminuer par un facteur 2 à 3 le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une image exploitable. Mais comme il s'agit de spectres d'absorption, nous avons préféré, pour faciliter les pointées micrométriques, utiliser des images assez denses; la sensibilité de la caméra électronique a permis de les obtenir dans le temps limité pendant lequel l'observation de Vénus est possible. Par rapport à la photographie classique le temps de pose est environ 30 fois plus court, mais des clichés obtenus avec un gain de l'ordre de 50 à 100 sont encore exploitables. La figure 2 représente un spectre de la lumière diffusée du Soleil réalisé avec la caméra électronique, sur plaque nucléaire Ilford G_5, 3 heures après avoir obtenu le spectre de Vénus; le temps de pose, de 4 m, avait été largement surestimé et nous comptons le réduire à une minute dans nos prochaines expériences. La figure 3 représente un spectre de la lumière diffusée du Soleil obtenu, en 30 m, sur plaque photographique classique 103 *a* D Kodak Rochester.

La présence des cannelures sur les trois clichés est un excellent critère de la finesse des images; leur pas est de 53 μ sur la plaque 103 *a* D et de 41 μ sur les clichés électroniques, 0,78 étant le grandissement de l'optique électronique. Entre les poses 1 et 2 l'épaisseur de l'étalon, contrôlée par les spectres fournis par une lampe à cathode creuse de fer, a très peu varié; on peut voir que la variation de l'ordre d'interférence est voisin d'une demi-frange pour les raies correspondantes : c'est cette variation qui est l'objet de la mesure.

Quelle que soit la qualité intrinsèque des résultats obtenus, ils n'échapperont pas aux objections déjà formulées pour la détermination de la constante de l'aberration ([2]), par suite de l'éventuelle rotation de Vénus et des mouvements de son atmosphère. Notre but est d'obtenir des spectres de Mercure, dont la vitesse radiale peut être trois fois plus grande que celle de Vénus. L'un de nous a déjà vérifié que nous disposerons d'un temps suffisant au crépuscule pour faire cette observation en employant la photographie électronique.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) B. Guinot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 185.

([2]) B. Guinot, *Bull. Astron.*, 22, 1959, p. 129.

([3]) M. Duchesne, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 417.

(*Observatoire de Paris.*)

MM. Maurice Duchesne, Louis Gallouet et Bernard Guinot.

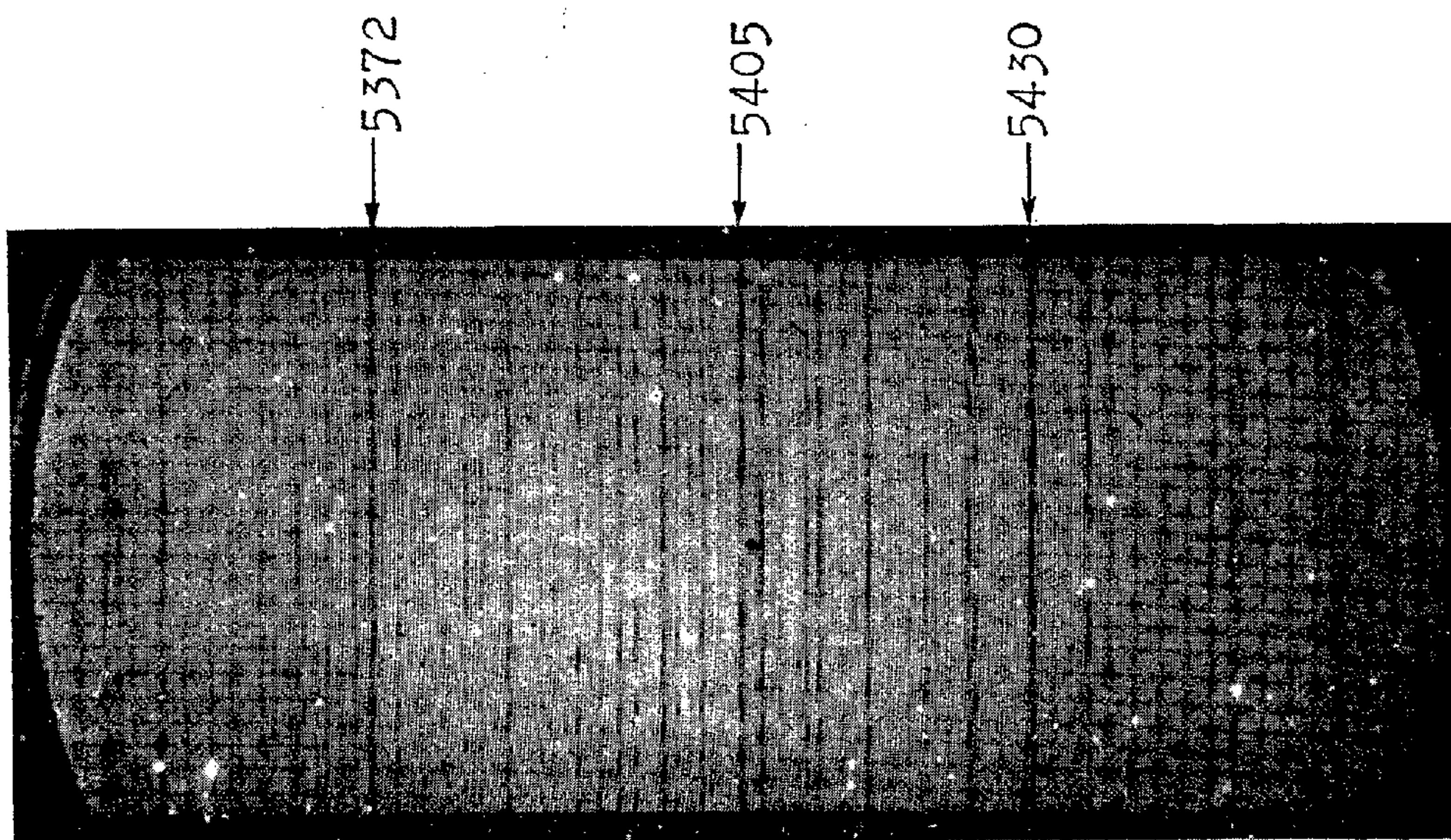


Fig. 1. — Spectre de Vénus pris à la caméra électronique, sur plaque corpusculaire Ilford G_5, en 15 m de pose, le 6 juillet 1961, de 3 h 32 m à 3 h 47 m TU, grandissement 9.

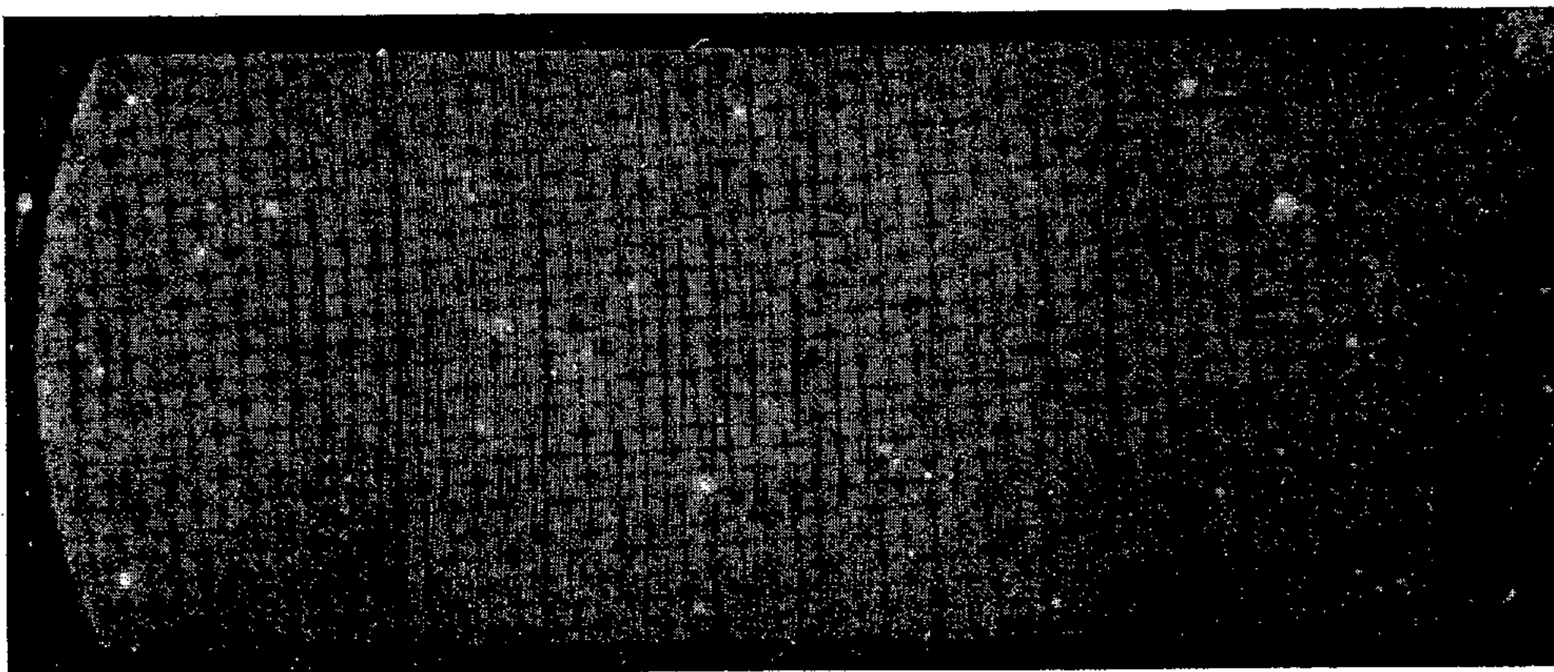


Fig. 2. — Spectre du Soleil pris à la caméra électronique, sur plaque corpusculaire Ilford G_5, en 3 m de pose, le 6 juillet 1961, de 7 h 08 m à 7 h 11 m TU, grandissement 9.

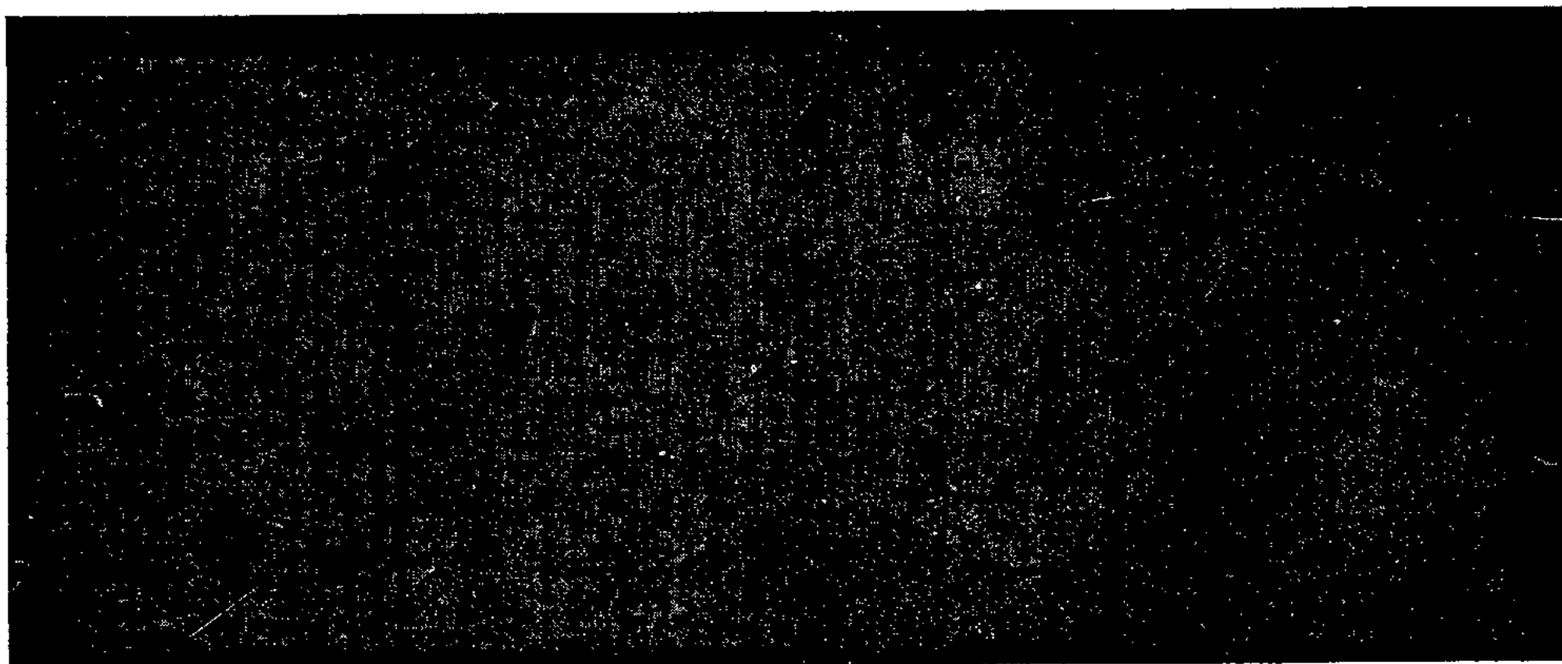


Fig. 3. — Spectre du Soleil photographié sur plaque Kodak 103 *a*D, en 30 m de pose, le 1er juillet 1961 vers 7 h 30 m TU, grandissement 7.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par film liquide et brouillard avec faible vaporisation de la phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe** et **Henri Mondin**, transmise par M. Louis Néel.

Dans deux Notes précédentes dont on reprend les notations, on expose des résultats expérimentaux donnant l'augmentation du coefficient de transfert thermique d'un mélange de liquide et de gaz par rapport à un fluide en une phase (1), et les caractéristiques hydrauliques de cet écoulement (2). La présente Note a pour objet de montrer que la forme stratifiée de l'écoulement suffit à expliquer la majeure partie de l'accroissement du coefficient de transfert.

Le film liquide (indice l) possède une épaisseur e mesurée négligeable devant le rayon du tube, un débit $\beta\,M_l$ mesuré montrant que sa vitesse moyenne, comprise entre 25 cm/s et 1 m/s peut être négligée devant celle du noyau de brouillard.

Au centre du tube, un brouillard (indice b) de masse volumique $\rho_b = \rho_g[1 + (1 - \beta)\,m]$ s'écoule dans le canal à paroi liquide constitué par le film. L'effet des rides sur la perte de charge est assimilé à une rugosité exprimée par le coefficient de frottement f_b telque $\tau_b = f_b \rho_b V_b^2/2$, τ_b étant la force de frottement à l'interface film-brouillard. On peut confondre τ_b avec τ_0, force de frottement à la paroi du tube, par suite de la proportionalité de la force de frottement au rayon.

Le tube transmet au fluide un flux calorifique de densité superficielle constante φ_0. On compare l'écart θ entre la température de paroi et la température « de mélange » du fluide, d'une part pour l'écoulement en double phase (écart θ_2), d'autre part pour un écoulement de gaz seul (écart θ_g), à même débit massique.

On note que le film et le brouillard évacuent des puissances thermiques proportionnelles au produit de leur débit massique par leur chaleur spécifique à pression constante, c'est-à-dire, en posant $Y = \beta\,M_l\,c_l/(M_g\,c_g + M_l\,c_l)$, dans les proportions respectives Y et $1 - Y$. Ainsi à l'interface film-brouillard, le flux superficiel est égal à $\varphi_0\,(1 - Y)$.

Chute de température dans le film. — Soient θ_{l_s} et θ_{l_m} les écarts entre la température de la paroi chauffante et les températures minimale et de mélange du film. En posant $\theta^+ = \theta\varphi_0/\rho\,cu^*$, on a

$$\frac{\theta_{l_s}}{\theta_g} = \frac{\theta^+_{l_s}}{\theta^+_g}\frac{c_g}{c_l}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{car} \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} = \frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}.$$

Par suite de la propagation de rides, le film est le siège de mouvements convectifs importants; on majore donc θ_{l_s} en supposant que la totalité du film est en écoulement laminaire.

Soient e_0 l'épaisseur du film ainsi calculée à partir du débit mesuré et e_0^+ son épaisseur réduite. Dans ces conditions, en supposant provisoirement le flux constant dans ce film fictif, on a $\theta_{l_s}^+ = \mathrm{Pr}\, e_0^+$, résultat classique (Pr est le nombre de Prandtl du liquide). Comme d'autre part, en appliquant au gaz l'analogie de Reynolds, on a $\theta_g^+ = (f_g/2)^{1/2}$, il vient en définitive

$$(1) \qquad \frac{\theta_{l_s}}{\theta_g} < \mathrm{Pr}\, e_0^+ \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La cause essentielle de la faible valeur de θ_{l_s}/θ_g par rapport à 1 est le groupement $(c_g/c_l)\,(\rho_g/\rho_l)^{1/2}$(de l'ordre de 0,02), toujours très petit puisque le produit $c\rho^{1/2}$ est en général beaucoup plus grand pour un liquide que pour un gaz. Expérimentalement, $(f_g/2)^{1/2}$ garde une valeur de l'ordre de 1/15 et Pr e_0^+ reste compris entre 65 et 200 (Pr = 13). En définitive, $\theta_{l_s}/\theta_g < 0{,}25$ lorsque $0 < x_l < 0{,}75$.

Chute de température dans le brouillard. — On suppose que les gouttelettes n'ont aucune influence sur la convection turbulente dans le gaz, de sorte que, vis-à-vis du transfert de chaleur, les propriétés physiques du brouillard (masse volumique, chaleur spécifique à pression constante, viscosité, conductibilité thermique) sont prises égales à celles du gaz.

Si θ_{b_m} est l'écart entre la température de l'interface et la température « de mélange » du brouillard, d'après la définition même du nombre de Margoulis $\mathrm{Ms} = \varphi/\rho\, c\, V$, on a $\theta_{b_m}/\theta_g = (1 - Y)\, \mathrm{Ms}_g/\mathrm{Ms}_b\, (V_g/V_b)$. On sait que, en première approximation, le rapport des nombres de Margoulis de deux fluides ayant même nombre de Prandtl est égal au rapport des coefficients de frottement; donc $\mathrm{Ms}_g/\mathrm{Ms}_b = f_g/f_b = \Delta P_g/\Delta P_2\, (V_b^2/V_g^2)\, (\rho_b/\rho_g)$, et comme $V_b/V_g = 1 - x_l$, on a

$$(2) \qquad \frac{\theta_{b_m}}{\theta_g} = (1 - Y)(1 - x_l) \frac{\Delta P_g}{\Delta P_2} \frac{\rho_b}{\rho_g},$$

Y étant de l'ordre de grandeur de x_l, et $\Delta P_g/\Delta P_2$ restant compris entre 1 et 1,7, θ_{b_m}/θ_g est de l'ordre de grandeur de $(1 - x_l)^2$.

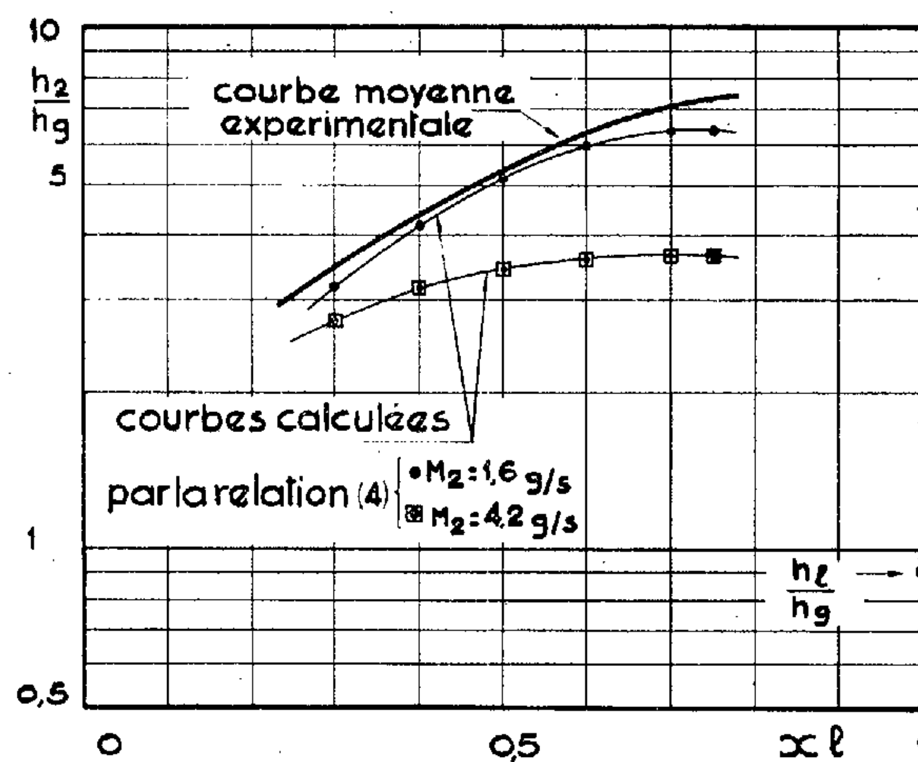
Pondération des chutes de température. — La température de mélange de l'écoulement en double phase étant par définition la moyenne des températures de chacune des zones, pondérée par les produits Mc, on a $\theta_2 = Y\, \theta_{l_m} + (1 - Y)\, (\theta_{l_s} + \theta_{b_m})$. Comme $\theta_{l_m} < \theta_{l_s}$, on a $\theta_2 < \theta_{l_s} + (1 - Y)\, \theta_{b_m}$. On voit que la pondération introduit au deuxième terme un facteur favorable $1 - Y$. On a donc une majorante simplifiée du rapport des températures, égal à l'inverse du rapport des coefficients de transfert en écrivant :

$$(3) \qquad \frac{h_g}{h_2} < \mathrm{Pr}\, e_0^+ \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}\right)^{\frac{1}{2}} + (1 - Y)^2 (1 - x_l) \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\Delta P_g}{\Delta P_2}.$$

Si l'on tient compte du fait que le flux n'est pas constant dans l'épaisseur du film, mais varie de φ_0 à $\varphi_0\,(1 - Y)$, et si de plus on exprime θ_{l_m}, on a

l'expression majorante suivante, plus proche de la réalité

$$(4) \quad \frac{h_g}{h_2} < \left(1 - \frac{2\,\mathrm{Y}}{3} + \frac{\mathrm{Y}^2}{5}\right) \mathrm{Pr}\, e_0^+ \left(\frac{f_g}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{c_g}{c_l} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}\right)^{\frac{1}{2}} + (1 - \mathrm{Y})^2 (1 - x_l) \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\Delta \mathrm{P}_g}{\Delta \mathrm{P}_2}.$$



Rapports h_2/h_g mesurés et calculés.

C'est l'inverse de cette expression qui est représentée sur la figure, en regard des résultats expérimentaux, pour deux valeurs extrêmes du débit massique. Les rapports h_2/h_g calculés sont proches des valeurs expérimentales pour les faibles titres en liquide et les faibles débits, pour lesquels le film est peu agité.

Pour les fortes valeurs, les rides de grande amplitude qu'on a observées sont la cause d'une excellente convection, et la chute de température dans le film est très inférieure à la majorante calculée.

En résumé, l'excellent accroissement du coefficient de transfert observé expérimentalement est lié à la forme stratifiée de l'écoulement. Le mécanisme peut se schématiser de la façon suivante :

— le liquide, meilleur caloporteur, se trouve contre la paroi. Malgré sa faible vitesse, il emporte un flux calorifique notable;

— la chute de température dans le gaz bénéficie de l'effet, intervenant par son carré, du fractionnement du flux, et de la rugosité constituée par les rides du film;

— la vitesse du liquide, fluide le plus dense, reste faible, de sorte que la puissance dissipée en frottement croît faiblement par rapport à la puissance calorifique transférée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. HUYGHE, H. MONDIN et J. VILLENEUVE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3015.

(2) J. HUYGHE et H. MONDIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 395.

(Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

THERMODYNAMIQUE. — *Permittivité diélectrique et facteur de champ de céramiques au titanate de baryum et strontium.* Note (*) de Mme **Monique Fetiveau**, MM. **Lucien Eyraud** et **Pierre Turlier**, transmise par M. Louis Néel.

De nombreux travaux décrivent les propriétés ferroélectriques des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 et la variation linéaire de la température de transition en fonction de la concentration molaire [1], [2], [3]. Quinze échantillons céramiques de concentration comprise entre $SrTiO_3$ pur et $BaTiO_3$ pur ont été préparés au laboratoire et nous ont permis de déterminer les variations de la constante de Curie et du facteur de champ, dans la zone paraélectrique, en fonction de la composition.

Pour chaque préparation, nous avons étudié la variation de la permittivité diélectrique relative ε_r en fonction de la température entre — 150 et 300°C. Les maximums des courbes $\varepsilon_r = f(\theta)$ indiquent un changement de structure cristalline.

Le maximum maximorum de ε_r est obtenu pour la température de transition T_c la plus élevée correspondant à la transformation quadratique $(\theta < T_c) \rightarrow$ cubique $(\theta > T_c)$. Les maximums inférieurs disparaissent progressivement quand on augmente la teneur en strontium. Dans la phase paraélectrique cubique, la permittivité relative suit la loi expérimentale de Curie-Weiss :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - \theta_c},$$

C, constante de Curie;

θ_c, température de Curie légèrement supérieure à la température de transition T_c.

Soit E le champ électrique appliqué au matériau étudié, le champ effectif interne E′ s'écrit

$$E' = E + \beta \frac{P}{\varepsilon_0},$$

P, polarisation du diélectrique;

β, facteur de champ caractérisant l'influence de la polarisation sur le champ interne.

Un calcul simple de A. Von Hippel [4] montre qu'on peut écrire

$$P = \frac{\frac{\theta_c}{\beta}}{T - \theta_c} \varepsilon_0 E, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon_r \# \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\frac{\theta_c}{\beta}}{T - \theta_0}$$

avec

$$\frac{\theta_c}{\beta} = C, \quad \text{constante de Curie.}$$

Si l'on trace la courbe $1/\varepsilon_r = f(\theta)$ pour chaque échantillon dans la zone paraélectrique, on obtient une droite dont la pente est l'inverse de la

constante de Curie, l'abscisse à l'origine donne la température de Curie θ_c, l'ordonnée à l'origine, la valeur du facteur de champ β.

Des différentes courbes expérimentales précédentes, on déduit les graphiques suivants, en fonction des concentrations molaires : *fig.* 1,

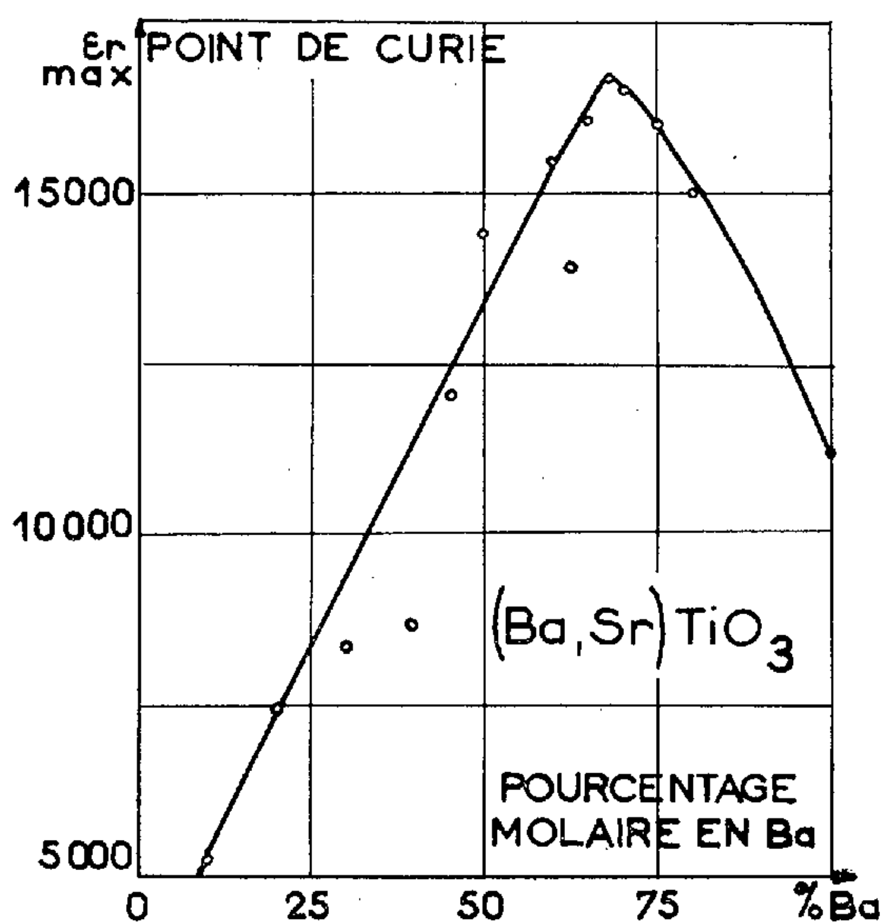


Fig. 1

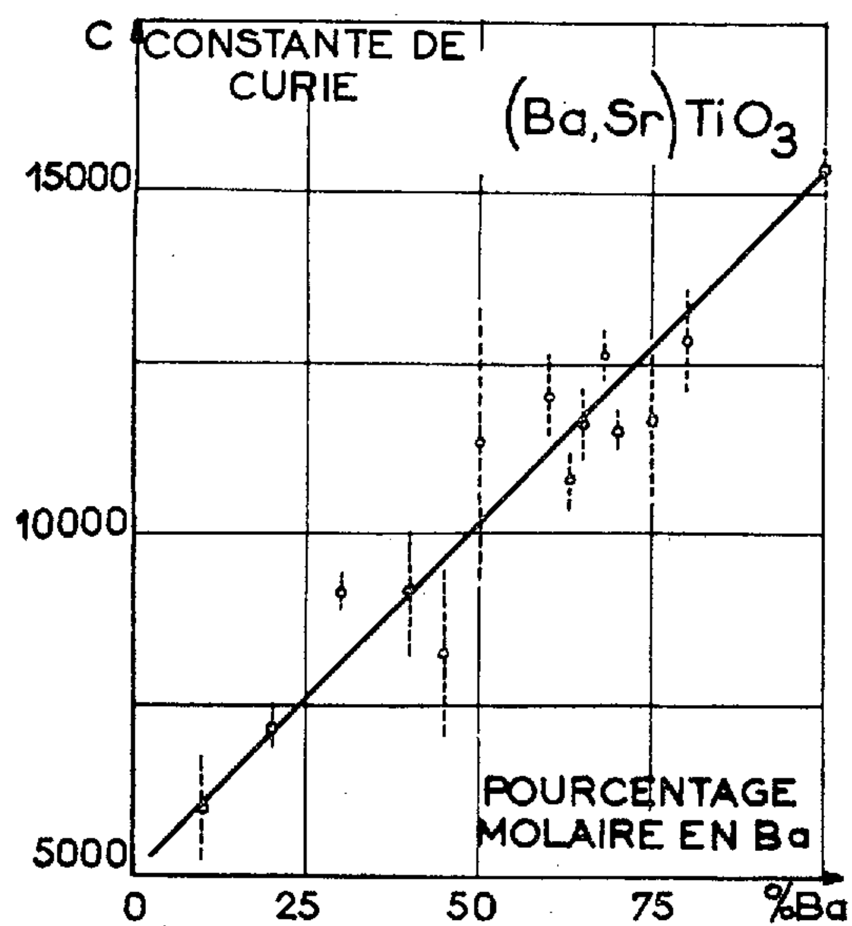


Fig. 2

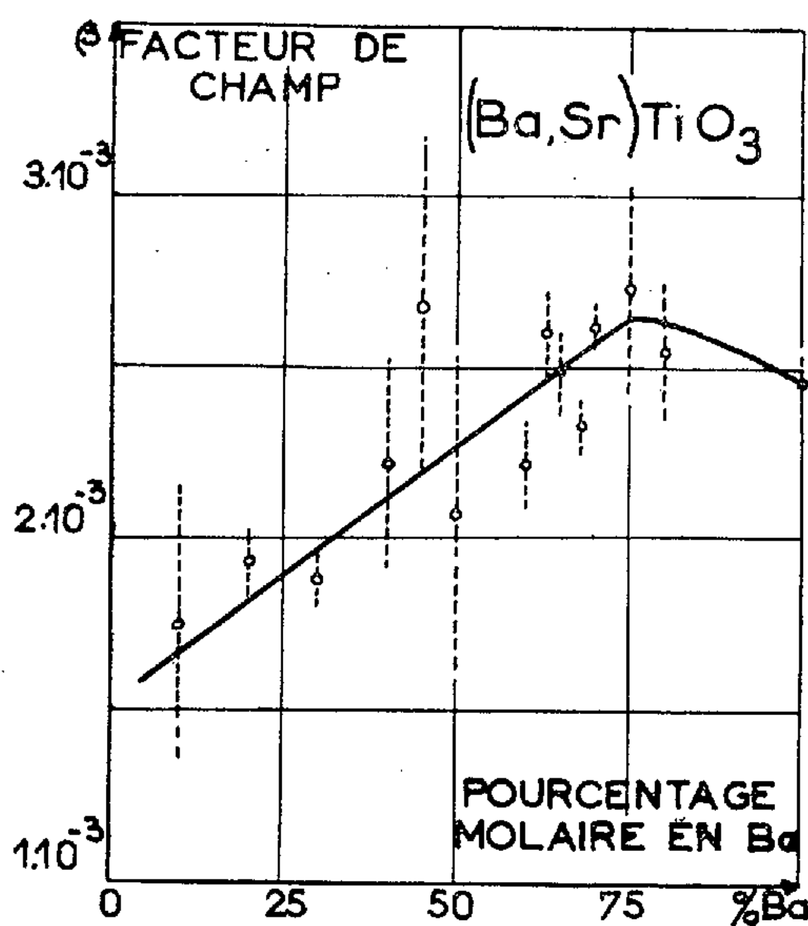


Fig. 3

permittivité relative au point de transformation supérieur; *fig.* 2, constante de Curie C; *fig.* 3, facteur de champ β.

Les courbes (1) et (3) présentent un maximum pour une concentration voisine de 70 % $BaTiO_3$, pouvant correspondre à une répartition ordonnée

des ions Ba et Sr dans le réseau. L'existence d'arrangements privilégiés dans les permutations d'ions Ba et Sr doit être envisagée en relation d'une part avec la concentration, d'autre part avec les traitements thermiques subis par les céramiques.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) B. F. Rushman et M. A. Strivens, *Trans. Far. Soc.*, 42 A, 1946, p. 231.

(2) H. Gränicher et O. Jakits, *Nuovo Cimento*, n° 3, 1954, vol. XI, Série IX.

(3) I. A. Smolenski et K. H. Roslachef, *Revue de Physique appliquée*, 24, chap. 10, 1954.

(4) A. von Hippel, *Molecular Science and molecular Engineering*, The technology Press of M. I. T., 1959, chap. XV.

(*Institut National des Sciences appliquées, Lyon.*)

ONDES DE DÉTONATION. — *Phénomènes vibratoires dans les détonations dissociées.* Note (*) de MM. **Christian Brochet**, **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Poursuivant ([1]) l'étude des détonations instables dans les mélanges $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, nous avons cherché à préciser la structure des détonations dissociées. Celles-ci ont été observées en complétant un des tubes de détonation ($\varnothing = 20$ mm, $l = 15$ à 20 m), utilisés auparavant ([1]), d'un tronçon de 50 cm, équipé de fenêtres en verre de bonne qualité optique (largeur : 3 mm) et placé dans le champ (43 cm) d'un strioscope du type Topler-Foucault. Les phases successives de la détonation, entre l'instant de sa dissociation et celui de sa reformation, ont été rendues observables dans le tronçon précédent, en ajustant la longueur du tube de détonation et en plaçant à l'intérieur de celui-ci à des distances de 0 à 2 m en amont des fenêtres, une courte (1 cm) spirale métallique en fil de 1 mm.

Parmi les phénomènes ainsi observés ([2]), nous avons plus spécialement noté, sur les enregistrements (*fig.* 1) relatifs aux détonations nettement dissociées ($Z \sim 16$), la présence dans les gaz se trouvant entre l'onde de choc C et l'onde de combustion F de stries obliques parallèles S.

A chacune de ces stries correspondait sur la partie de l'enregistrement relative aux gaz derrière le front de combustion F, une strie oblique B, qui rappelons-le ([3]), s'interprète en admettant l'existence dans ces gaz de phénomènes vibratoires transversaux.

Ce fait nous a conduits à envisager une interprétation analogue des stries obliques et selon laquelle ces stries seraient la manifestation de vibrations forcées entretenues dans le mélange frais comprimé par l'onde de choc C, par la vibration transversale des gaz brûlés.

L'interprétation précédente est basée sur les remarques suivantes : la largeur des fenêtres du tube étant dans nos expériences faible vis-à-vis du diamètre, la lumière qui atteint l'émulsion photographique traverse une bande d'azimuth $\theta_0 \mp \Delta\theta$ étroite ($\Delta\theta$ faible) et par conséquent les variations δE d'éclairement enregistrées sur le striogramme sont uniquement dues à la moyenne, suivant le diamètre du tube, des déviations longitudinales du faisceau lumineux. Or les variations de pression δp dans une colonne cylindrique de rayon R exprimées en coordonnées cylindriques (r, X, θ) liées au fluide peuvent être définies par ([4]) :

$$\delta p = \sum_m \sum_n A_{mn} J_n\left(\beta_{mn} \frac{r}{R}\right) \exp j(n\theta + kX - \omega t), \tag{1}$$

où A_{mn} est l'amplitude du mode vibratoire défini par les entiers m et n; $J_n(\beta_{mn}\, r/R)$, la fonction de Bessel de première espèce; ω, la pulsation, liée

au nombre d'onde k de la composante longitudinale par

$$k = \frac{\omega}{a}\left(1 - \frac{\omega_r^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

($\omega_r = \beta_{mn} a/R$ étant la pulsation du mode purement transverse, et a, la célérité du son) et l'on voit que ces variations d'éclairement δE seront telles que

$$\delta E \, \frac{1}{1} \int_{-R}^{+R} \left(\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right)_{\theta=\theta_0} dr \, \frac{1}{1} \exp(kX - \omega t). \tag{3}$$

Dans le cas de vibrations purement transversales : $\omega = \omega_r$, $k = 0$ et δE est indépendant de X, c'est-à-dire que les stries observées dans un

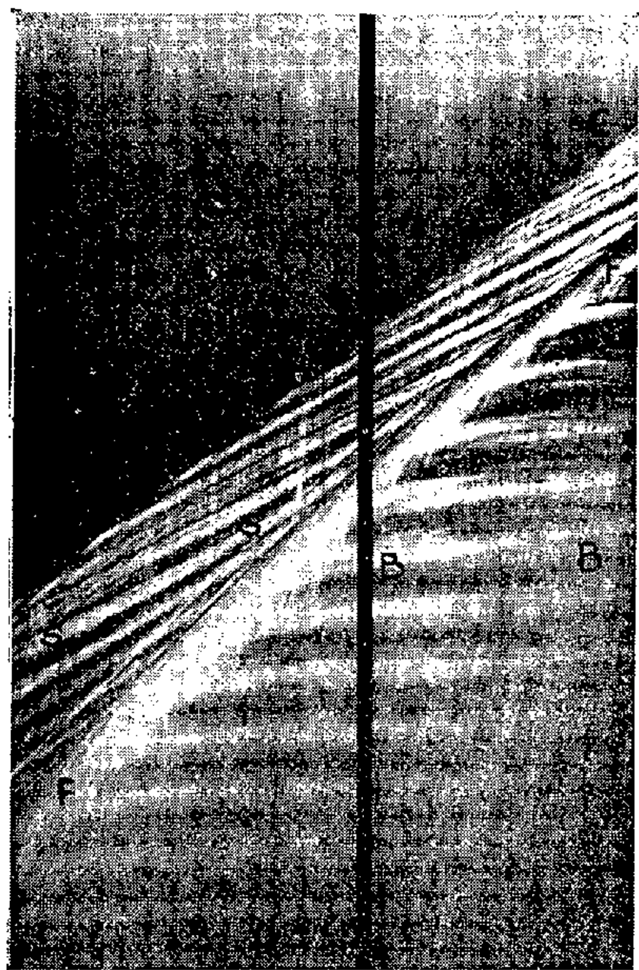


Fig. 1.

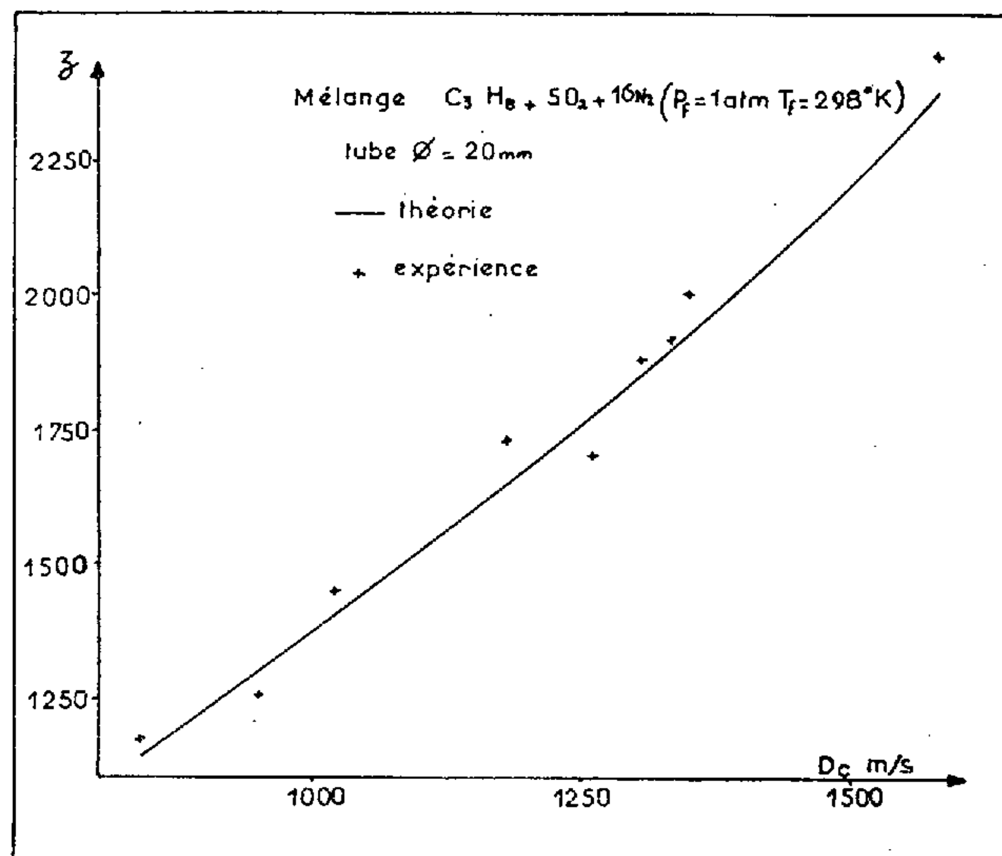


Fig. 2.

plan x, t (x étant l'abscisse liée au tube) sont horizontales, comme cela a lieu en particulier pour les gaz brûlés en arrière de l'onde de combustion F.

Si maintenant on considère un phénomène vibratoire de pulsation ω, entretenu par une vibration transversale de pulsation $\beta_{mn} a_b/R$, dans le milieu entre le choc C et l'onde de combustion F où la célérité du son est $a_c \neq a_b$, k est différent de 0 et d'après (3) δE reprend la même valeur chaque fois que

$$\omega t - kX = 2\alpha\pi \qquad (\alpha = 0, 1, 2, \ldots). \tag{4}$$

En introduisant dans cette dernière relation la vitesse absolue V_c du gaz qui est le siège de la vibration forcée, nous voyons que les valeurs

maximales de l'éclairement seront réparties dans le plan x, t suivant des droites telles que

$$(\omega + kV_c)t - kx = 2\alpha\pi,$$

c'est-à-dire dont la pente, compte tenu de (2) (où $\omega = \beta_{mn}\, a_b/R$ et $\omega_r = \beta_{mn} a_c/R$) est

$$z = \frac{\omega}{k} + V_c = \frac{a_c a_b}{(a_b^2 - a_c^2)^{\frac{1}{2}}} + V_c. \tag{5}$$

Ayant déduit la célérité du son a_b dans les gaz brûlés de la fréquence N_b des stries B [$N_b = 1{,}841\, a_b/2\pi R$ ([4])], la vitesse V_c et la célérité du son a_c de la célérité D_c de l'onde de choc (à l'aide des relations de la théorie des ondes de choc et la valeur $\gamma_c = 1{,}36$ du rapport des chaleurs spécifiques des gaz) nous avons pu déterminer ainsi la variation de z en fonction de D_c (*fig.* 2) et comparer avec les valeurs de z mesurées directement sur les enregistrements.

L'accord satisfaisant (compte tenu de la précision $\pm$ 5 à 8 % des mesures de D_c et de z) entre ces deux groupes de valeurs peut être considéré comme une confirmation de l'existence dans les gaz situés entre l'onde de choc et l'onde de combustion de vibrations forcées de même fréquence que les vibrations transversales dans les gaz brûlés et permet de présumer que ces phénomènes jouent dans l'entretien de l'onde de choc et par conséquent dans le mécanisme de reformation (et probablement aussi de formation) de la détonation, un rôle sinon primordial du moins important.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) CH. BROCHET, J. BROSSARD et N. MANSON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3949.

(2) Ceux-ci seront décrits dans leur ensemble dans une Communication au Colloque international du C. N. R. S. sur les *Ondes de détonation* (Paris, 28 août-2 septembre 1961).

(3) N. MANSON, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 46; J. FAY, *Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 942.

(4) PH. MORSE, *Vibrations and Sound*, Mc Graw Hill, 2e éd., New-York, 1948, p. 298.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Université de Poitiers.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la validité de la formule donnant la variation du gain en courant en court-circuit d'un transistor monté en émetteur commun, en fonction de la fréquence.* Note de M. **Roger Morelière**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur montre que les divers facteurs susceptibles de modifier le gain en courant en court-circuit β d'un transistor monté en émetteur commun, ne restreignent pratiquement pas la validité de la relation donnant, en coordonnées réduites, la variation de β avec la fréquence.

La variation de β en fonction de la fréquence peut dans le cas de différents transistors être approximativement représentée par une courbe unique en coordonnées réduites, de la forme

$$(1) \qquad \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{f}{f_{c\beta}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}},$$

β_0 étant le gain en court-circuit à basse fréquence;

$f_{c\beta}$ étant la fréquence de coupure en émetteur commun.

Il nous a paru intéressant de vérifier si cette même relation est également valable dans le cas d'un transistor donné, dont on modifie la valeur du gain soit par variation du point de fonctionnement, soit par variation de la température de sa jonction collecteur base.

Les variations du point de fonctionnement ont été réalisées soit à puissance dissipée constante, soit à puissance dissipée variable. Dans chacun des deux cas les mesures ont été effectuées en maintenant la température de la jonction à 25°C. Pour cela on plaçait le transistor dans une enceinte thermostatique dont la température était fixée en tenant compte de la puissance dissipée et de la résistance thermique du boîtier préalablement déterminée.

Dans toutes ces expériences effectuées sur des transistors B. F. faible niveau, nous avons constaté que les courbes $(\beta/\beta_0)(f/f_{c\beta})$ étaient pratiquement superposables et nous avons pu vérifier qu'elles suivaient de très près la courbe théorique déduite de la relation approchée (1), les écarts observés n'ayant jamais dépassé 2 %.

Les figures 1 et 2 donnent un exemple des résultats obtenus.

La figure 1 montre la variation $(\beta/\beta_0)(f/f_{c\beta})$ pour un transistor dont le point de fonctionnement varie mais dont la température de la jonction est maintenue à 25°C.

La courbe représentée est déduite de la formule théorique.

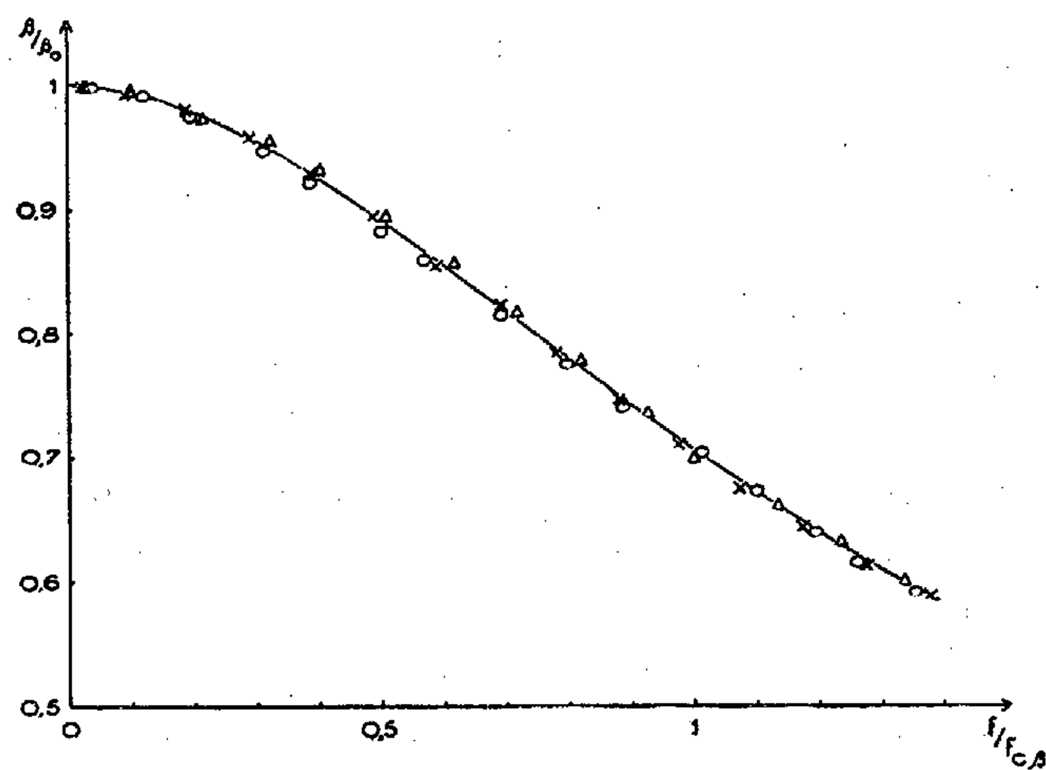


Fig. 1.

Les points △ correspondent à $V_{CB} = 10$ V, $I_C = 2$ mA, $\beta_0 = 58,2$.
Les points ○ correspondent à $V_{CB} = 2$ V, $I_C = 10$ mA, $\beta_0 = 34,5$.
Les points × correspondent à $V_{CB} = 5$ V, $I_C = 5$ mA, $\beta_0 = 47,1$.

La figure 2 montre la variation $(\beta/\beta_0)(f/f_{c\beta})$ pour un transistor dont on a fait varier la température.

La courbe représentée est déduite de la formule théorique.

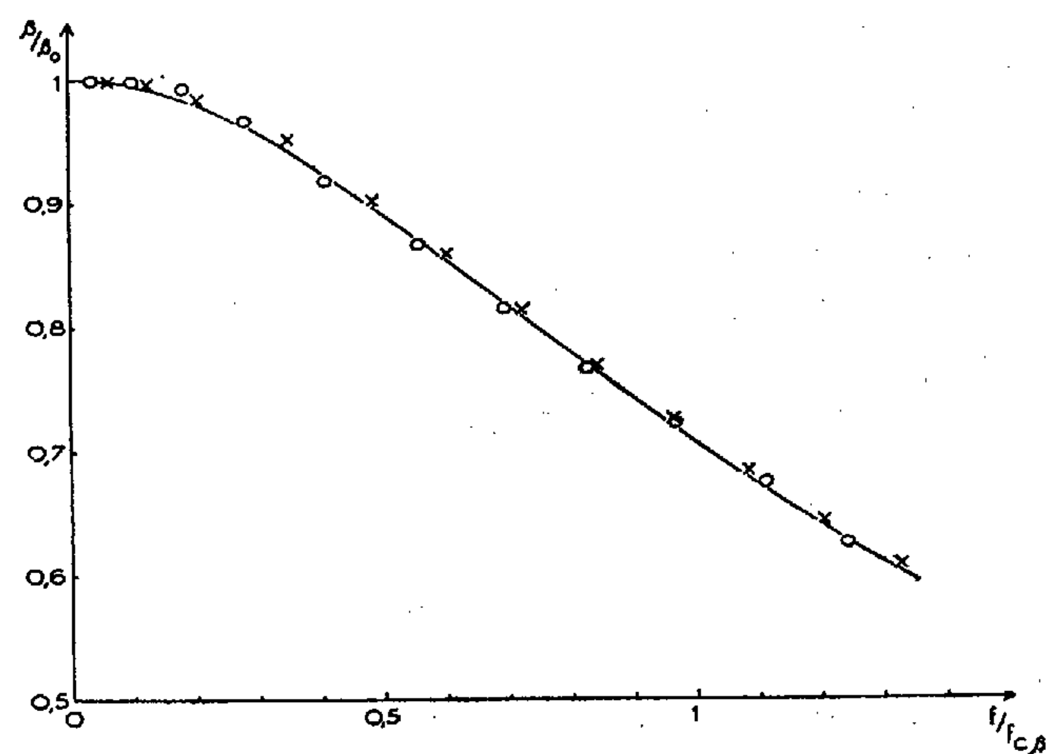


Fig. 2.

Les points × correspondent à une température de 30°C, $\beta_0 = 47,3$.
Les points ○ correspondent à une température de —20°C, $\beta_0 = 36$.

(Laboratoire des semi-conducteurs,
École Nationale Supérieure d'Électrotechnique,
d'Électronique et d'Hydraulique, 2, *rue des Écoles, Toulouse.)*

SEMI-CONDUCTEURS. — *Influence de l'état de surface sur la sensibilité photoélectrique des jonctions p-n d'antimoniure d'indium.* Note (*) de M. **Yves Marfaing**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La sensibilité photoélectrique des jonctions de InSb s'étend, à la température de 77°K, jusque dans l'infrarouge moyen : la coupure se produit aux environs de 5,8 μ. Pour les longueurs d'onde inférieures à 4,5 μ, le coefficient d'absorption du semi-conducteur prend des valeurs élevées, et une partie importante du rayonnement est absorbée dans une couche superficielle de faible épaisseur; les propriétés de la surface doivent alors affecter la sensibilité photoélectrique. Les expériences que nous présentons ont pour but de montrer que la sensibilité d'une cellule dans la région de forte absorption est fonction des charges électriques localisées à sa surface. Nous relierons d'abord la réponse photoélectrique à la vitesse de recombinaison superficielle; puis, nous exprimerons celle-ci en fonction d'un paramètre décrivant l'état de la surface.

1. *Réponse à une radiation très absorbée.* — Nous considérons une cellule *p-n* illuminée sur sa face *p* et normalement au plan de la jonction par un flux de photons de densité constante N_0 et de longueur d'onde variable entre 2,8 et 4,5 μ. Dans cet intervalle, le rendement quantique est égal à l'unité [1], et la densité du courant de court-circuit à travers la jonction est donnée par

$$I_i = q\,N_0(1 - R)\,\alpha_0, \tag{1}$$

où q désigne la charge de l'électron et R le coefficient de réflexion en surface. α_0 est le facteur de collection, ou rapport du nombre d'électrons atteignant la jonction au nombre d'électrons créés. α_0 dépend des propriétés de la surface et de la couche p; il a pour expression, dans le cas d'une vitesse de recombinaison superficielle élevée s,

$$\alpha_0 = \frac{2L}{s\tau\,\mathrm{sh}\left(\frac{w}{L}\right)}, \tag{2}$$

où w est la profondeur de jonction, L et τ, respectivement la longueur de diffusion et la durée de vie des électrons.

En résumé, le courant de court-circuit I_i est indépendant de la longueur d'onde dans l'intervalle 2,5-4 μ; la valeur de I_i est alors inversement proportionnelle à la vitesse de recombinaison superficielle.

2. *Expression de la vitesse de recombinaison.* — Le mécanisme de recombinaison superficielle prédominant est celui qui met en jeu des niveaux de pièges. La vitesse de recombinaison dépendra donc de la position de ces niveaux à l'intérieur de la bande interdite, et aussi des densités de

porteurs libres présentes à la surface. Ces densités peuvent s'exprimer en fonction du potentiel de surface Φ_s (*fig.* 1). Φ_s est déterminé par la valeur des charges électriques superficielles; il est positif lorsque le niveau de Fermi réel est au-dessus du niveau de Fermi de l'échantillon intrinsèque Ψ_s. Pour un niveau de pièges déterminé, il est ainsi possible de figurer la varia-

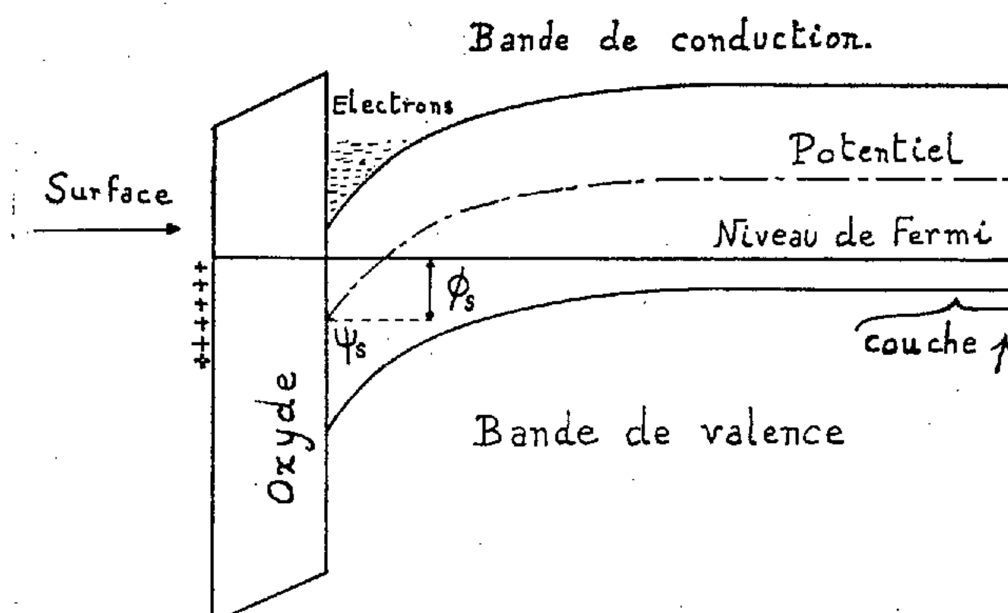


Fig. 1.

tion de s en fonction du potentiel de surface Φ_s (²) (*fig.* 2). La courbe est symétrique autour d'une valeur Φ_0, fonction des sections de capture des pièges pour les électrons et les trous, et qui est négative dans le cas de InSb.

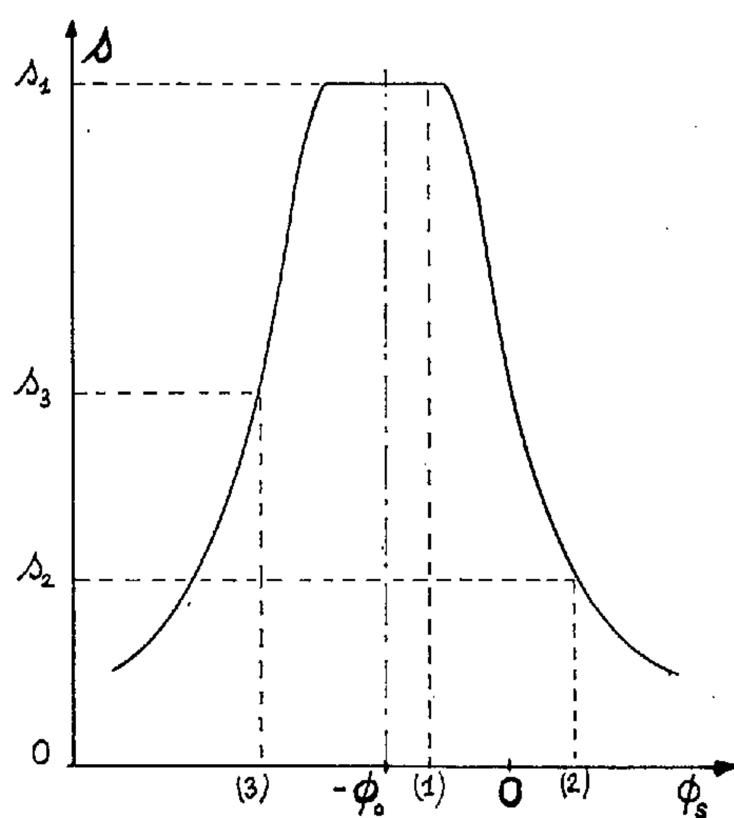


Fig. 2.

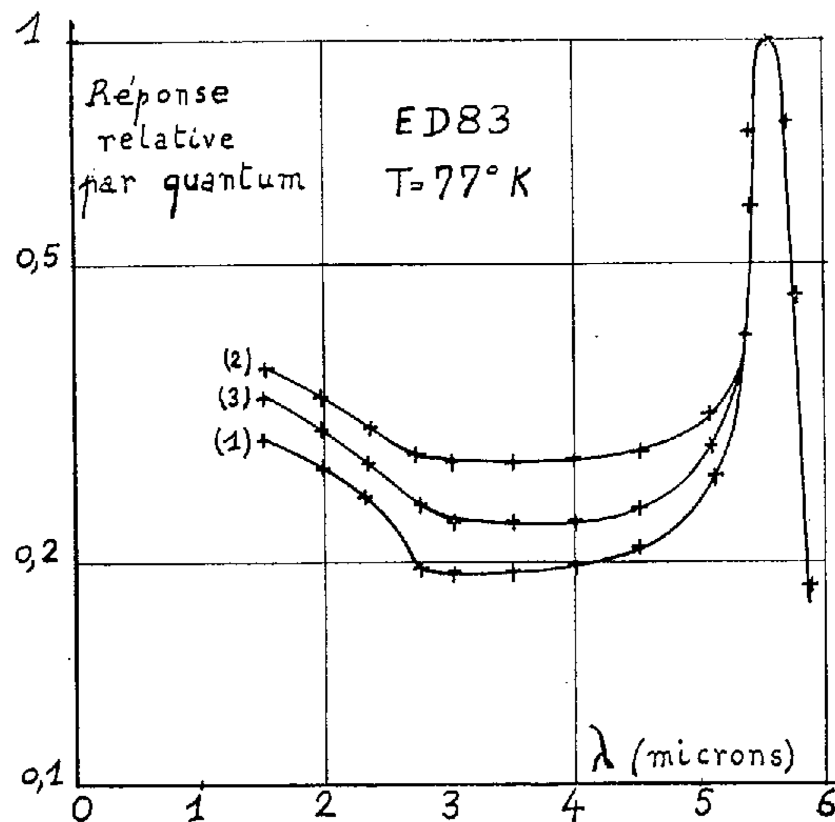


Fig. 3.

3. *Variation de la sensibilité photoélectrique.* — L'exposition d'une cellule à différentes atmosphères permet de modifier le signe et la densité des charges superficielles et, par suite, la valeur de Φ_s; alors, la vitesse de recombinaison s et le courant de court-circuit I_i doivent varier dans le sens prévu respectivement par la figure 2 et la relation (2).

Pour le montrer, nous avons relevé, sur une jonction de InSb préparée par exodiffusion, les courbes de réponse spectrale relative pour une densité de photons incidents constante : la tension de circuit-ouvert, proportionnelle à I_i, est mesurée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Trois états différents de la surface ont été obtenus, au moyen de :

1° un étuvage sous vide. La densité de charges superficielles est minimale; Φ_s est négatif comme le potentiel de la région intérieure de type p; la vitesse de recombinaison est s_1, la courbe de réponse relevée est la courbe 1 (*fig.* 3);

2° une admission de vapeur d'eau. La surface se couvre de charges positives; la densité d'électrons à la surface augmente, afin que la neutralité électrique soit respectée, et Φ_s devient positif; la vitesse de recombinaison est s_2, la courbe de réponse est la courbe 2;

3° une admission d'oxygène. La surface se couvre de charges négatives; la densité superficielle de trous devient très élevée, et Φ_s est fortement négatif; la vitesse de recombinaison est s_3, la courbe de réponse est la courbe 3.

Ainsi, ces expériences montrent que la sensibilité photoélectrique des jonctions de InSb dans la région de forte absorption subit, en fonction du potentiel de surface, des variations importantes qui sont en accord avec les prévisions théoriques. Ces résultats peuvent être mis à profit si l'on recherche la plus grande sensibilité possible.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

[1] D. W. Goodwin, *Report of the meeting of Semi-Conductors*, Rugby, 1956, p. 137

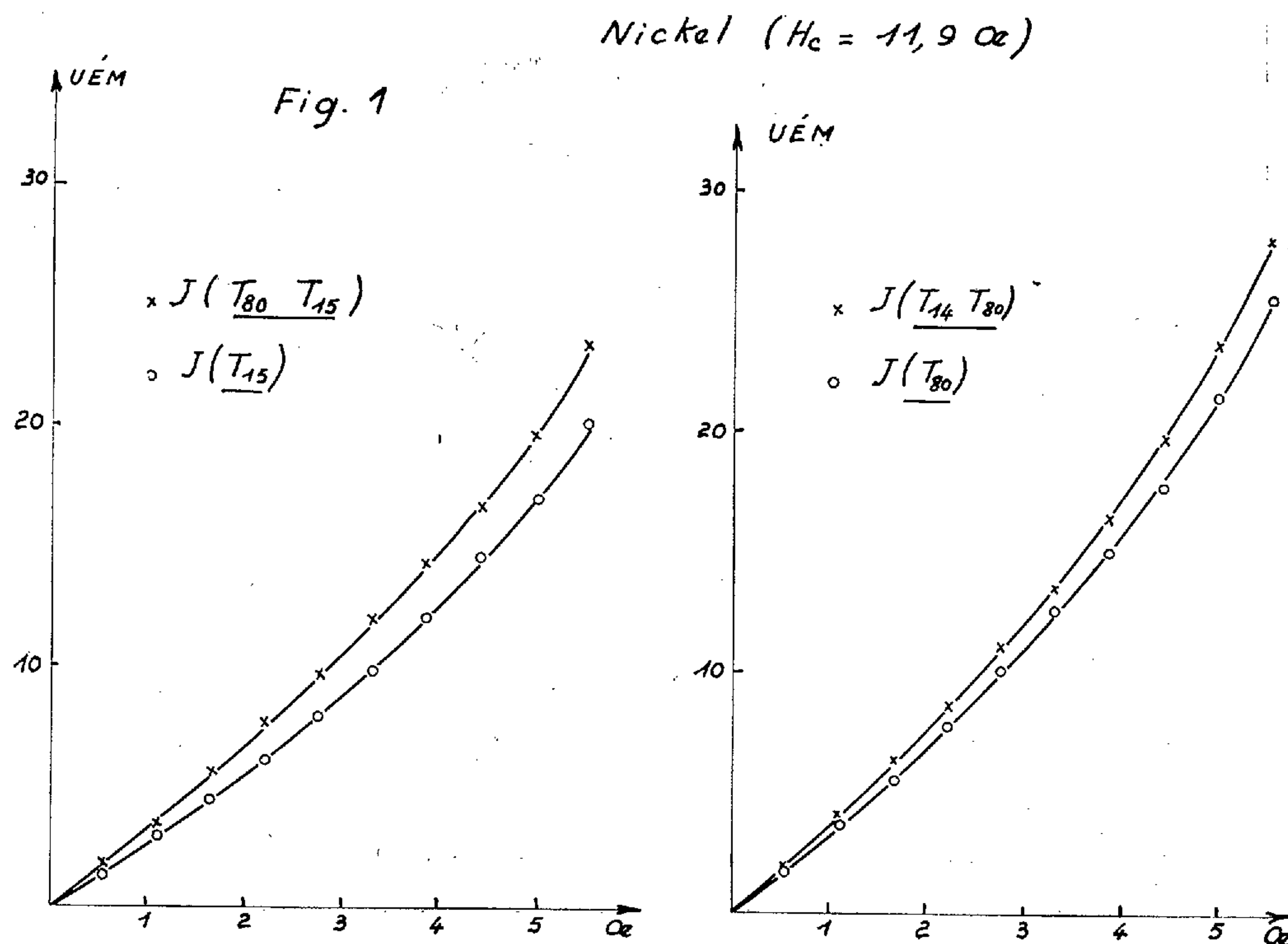
[2] A. Many, E. Harnik et Y. Margoninski, *Semiconductor Surface Physics*, R. H. Kingston, 1957, p. 85.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Susceptibilité anomale de la première aimantation sur un fil de nickel.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans un fil de nickel, dans le domaine de Rayleigh, l'effet d'augmentation anomale de la première aimantation est plus grand pour un refroidissement que pour un échauffement, contrairement à ce qui se passe dans un fil d'acier.

Ainsi que nous l'avons montré dans des Notes antérieures [1], [2] dont nous reprenons les notations, on observe sur un acier une augmentation anomale très nette de la susceptibilité de première aimantation pour un échauffement, tandis que l'augmentation est très petite pour un refroidissement. Par contre, dans un fil de nickel ($H_c = 11,9$ Oe), cette augmentation anomale de la susceptibilité se présente, pour un échauffement et pour un refroidissement, comme le montre la figure 1.



Nous avons donc

(1) $$Y_e(T_a T_b) = J(\underline{T_a T_b}) - J(\underline{T_b}) \quad \text{(pour l'échauffement)},$$

(2) $$Y_r(T_b T_a) = J(\underline{T_b T_a}) - J(\underline{T_a}) \quad \text{(pour le refroidissement)};$$

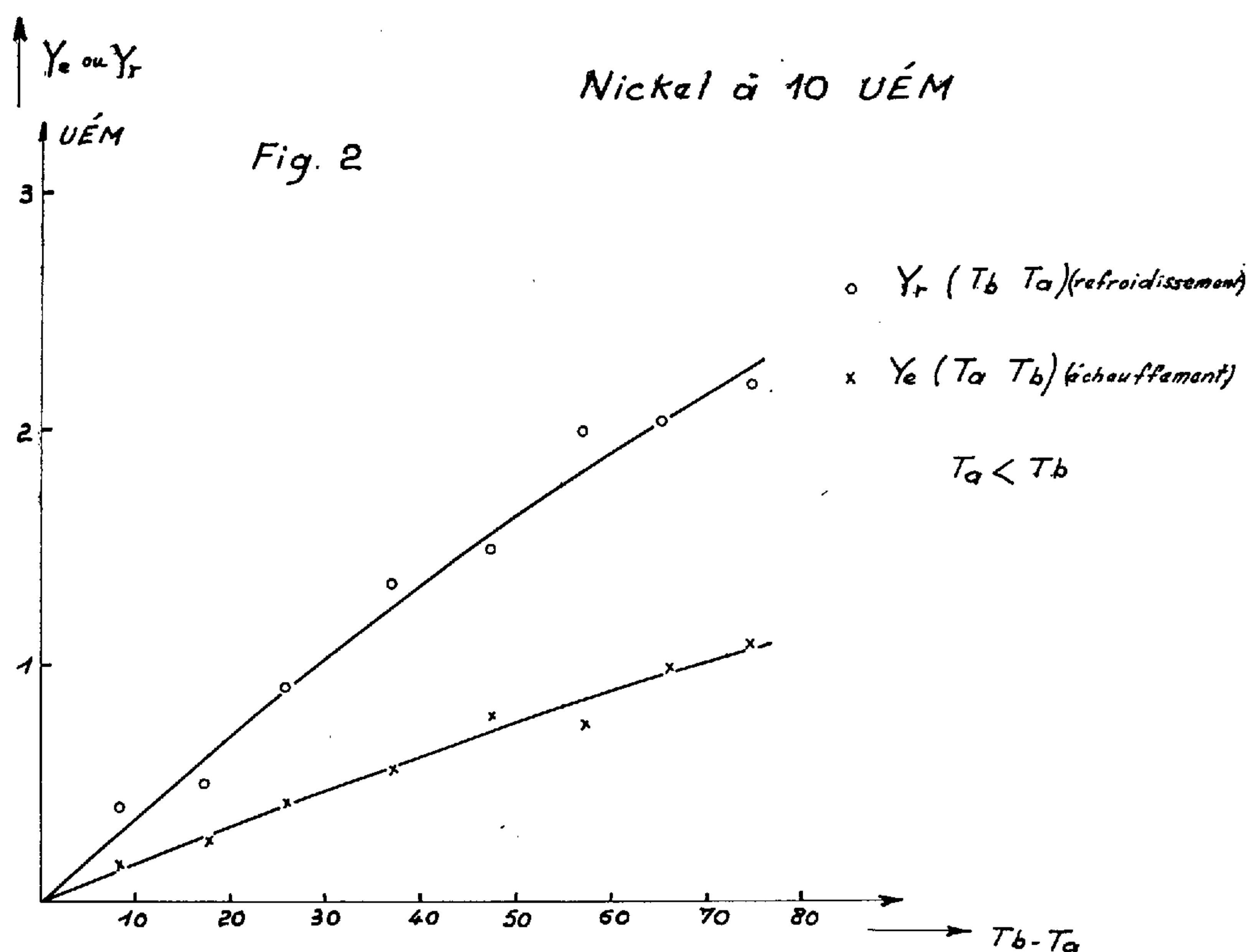
où $T_a < T_b$.

La proportionnalité de Y_e ou Y_r à l'aimantation J étant toujours valable comme dans le cas d'acier [2] on peut représenter Y_e et Y_r par les formules suivantes :

$$(3) \qquad Y_e(T_a T_b) = k_{ye} J \left(\underline{T_b}\right) T^n,$$

$$(4) \qquad Y_r(T_b T_a) = k_{yr} J \left(\underline{T_a}\right) T^n,$$

où l'on désigne par T la différence des deux températures T_a et T_b et par k_{ye} une constante, dans le cas de l'échauffement et par k_{yr} pour le cas du refroidissement. La figure 2 donne les valeurs Y_e $(T_a\, T_b)$ et Y_r $(T_b\, T_a)$ pour $J\left(\underline{T_b}\right) = 10$ u. é. m. et $J\left(\underline{T_a}\right) = 10$ u. é. m. en fonction de T. On remarque que l'effet d'augmentation de la susceptibilité de première aimantation est plus grand pour un refroidissement que pour un échauffement ce qui est le contraire dans le cas d'un acier.



D'après les résultats de la figure 2 nous avons obtenu pour un échauffement et pour un refroidissement à peu près la même valeur de n :

$$n = 0{,}90.$$

Les valeurs k_{ye} et k_{yr} sont déterminées pour un échauffement :

$$k_{ye} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$$

et pour un refroidissement :

$$k_{yr} = 4{,}8 \cdot 10^{-3}.$$

On peut penser que le grand effet de cette augmentation de la susceptibilité pour un refroidissement sur un fil de nickel provient de la magnétostriction négative de cette substance, tandis que le grand effet de l'échauffement d'un fil d'acier est causé par la magnétostriction positive de la direction [100] de l'acier.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 860.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Comparaison du spectre infrarouge des molécules* H_2S *et* HDS *en solution.* Note (*) de MM. **Pierre Saumagne, Jean Lascombe** et **Jame Devaure**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge du sulfure d'hydrogène léger, à l'état gazeux, présente, dans la région des vibrations de valence, une absorption complexe différente de celle observée pour les autres molécules H_2X. Selon Hainer et King [1], cette absorption correspondrait à la vibration de valence antisymétrique ν_3 qui serait, comme pour les autres molécules H_2X, plus active que la vibration de valence symétrique ν_1. Allen, Plyler, Cross et Blaine [2] l'attribuent, au contraire, à la vibration ν_1 et calculent pour cette dernière une fréquence de 2 614,5 cm^{-1} en accord avec les résultats de la spectroscopie Raman [3]; ils assignent aussi quelques raies de faible intensité à la vibration ν_3 dont la fréquence serait 2 629 cm^{-1}. A l'état dissous dans les solvants organiques, on observe une seule bande vers 2 600 cm^{-1} [4], [5]; afin d'en préciser l'attribution, nous avons étudié les spectres infrarouges des molécules isotopiques HDS et D_2S en solution.

Des mélanges de sulfures HDS et D_2S ont été préparés en hydrolysant le sulfure d'aluminium au moyen d'eau lourde de titre variable et ont été condensés dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres des solutions enregistrés dans les régions de 1900 et 2 600 cm^{-1} sont reproduits sur la figure 1. La courbe (*a*) correspond à une solution très riche en molécules D_2S : le massif d'absorption vers 1 880 cm^{-1} est dû aux vibrations de valence du sulfure de deutérium et la bande à 2 747 cm^{-1}, déjà observée pour ce composé à l'état gazeux, s'attribue à une vibration de combinaison [6], [7]. Quand le taux en hydrogène augmente (courbes *b* et *c*), l'intensité de la bande à 2 747 cm^{-1} diminue, et il apparaît une absorption à 2 602 cm^{-1}, attribuable à la vibration de valence ν_{SH}^{G} de la molécule HDS. La bande dissymétrique ν_{H_2S}, correspondant au sulfure d'hydrogène léger dans le tétrachlorure de carbone est à 2 595 cm^{-1} (courbe *d*). En solution, dans le sulfure de carbone et dans le dioxanne, des résultats analogues aux précédents s'obtiennent. Les fréquences ν_{SH} de HDS et ν_{H_2S} ont les valeurs suivantes :

sulfure de carbone :

$$\nu_{H_2S} = 2\,586 \pm 2\,cm^{-1}, \qquad \nu_{SH} = 2\,589 \pm 2\,cm^{-1};$$

dioxanne :

$$\nu_{H_2S} = 2\,558 \pm 2\,cm^{-1}, \qquad \nu_{SH} = 2\,562 \pm 2\,cm^{-1}.$$

Dans les trois solvants, la fréquence ν_{SH} reste supérieure à la fréquence ν_{H_2S}, l'effet de la dissolution étant sensiblement le même sur les

deux bandes. Par analogie avec les molécules HDO et H_2O [8], on peut admettre que l'inégalité $\nu_{3(H_2S)} > \nu_{SH(HDS)} > \nu_{1(H_2S)}$ doit être vérifiée. On conclut donc que la vibration ν_1 se montre la principale responsable de la bande ν_{H_2S} ; ainsi, en solution, celle-ci serait plus active que la vibration ν_3, ce qui apparaît cohérent avec les conclusions de Allen, Plyler, Cross et Blaine [2], relatives à l'état gazeux.

La bande vers 2 600 cm^{-1} de la molécule H_2S en solution, reste toujours plus large que celle de la molécule HDS : ce fait est particulièrement net avec le dioxanne (*fig.* 2); l'absorption propre à la vibration ν_3 pourrait expliquer cet élargissement. L'examen de la bande ν_{H_2S} du sulfure d'hydrogène léger dans le tétrachlorure de carbone confirme cette interprétation (*fig.* 1). On observe, vers les hautes fréquences, deux épaulements,

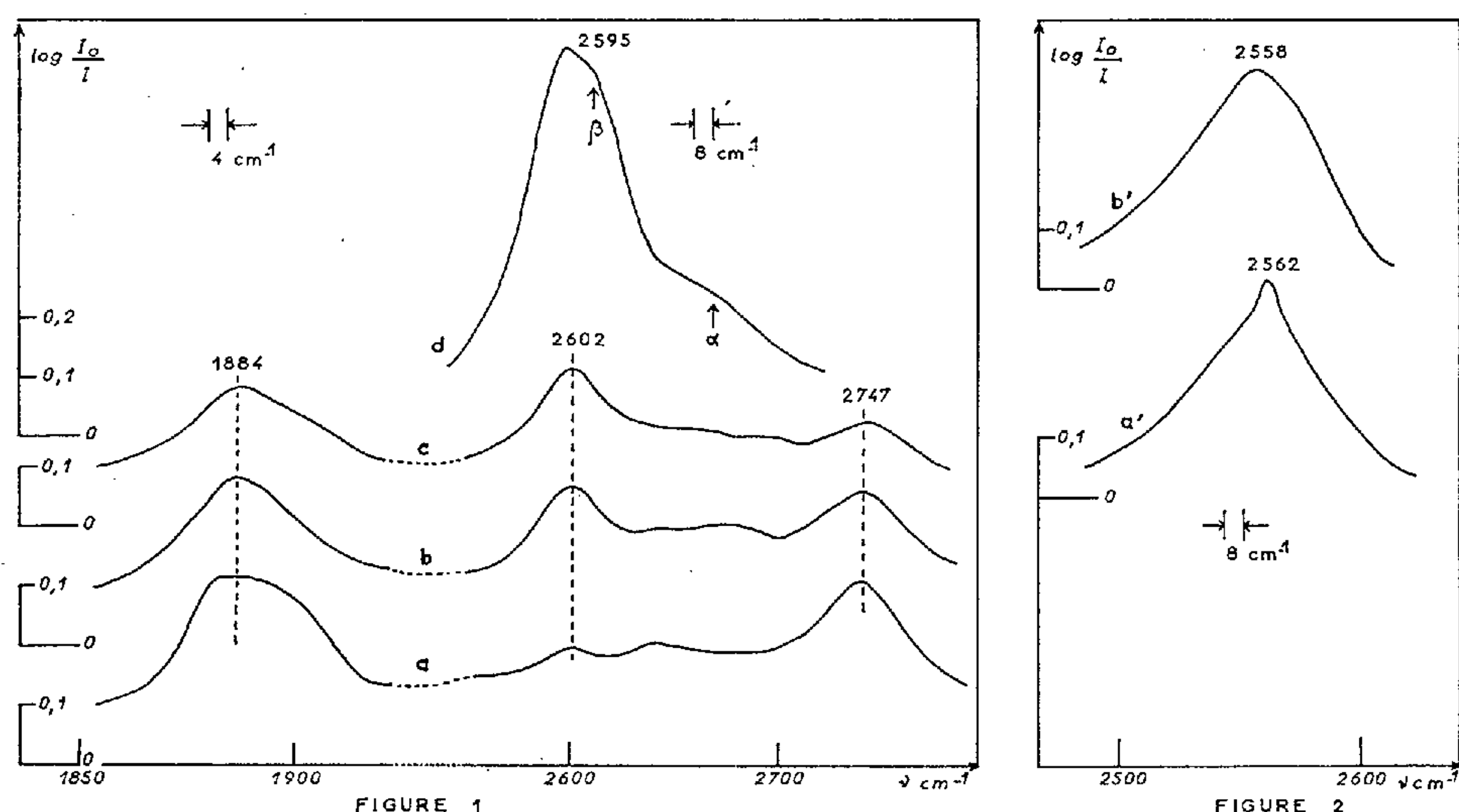


Fig. 1. — Spectres infrarouges de HDS, D_2S et S_2H dans le tétrachlorure de carbone. *a*, mélanges obtenus par hydrolyse de Al_2S_3 avec une eau lourde à 98 % de deutérium; *b*, par une eau lourde à 85 %; *c*, par une eau lourde à 70 %; *d*, H_2S pur. Épaisseur de cuve d'absorption : 1 cm.

Fig. 2. — Spectres infrarouges des solutions dans le dioxanne de : *a'*, mélange HDS et D_2S; *b'*, H_2S pur. Épaisseur de cuve d'absorption : 0,05 cm. Spectromètre Perkin Elmer 21 C prisme CaF_2. Les spectres ont été vérifiés avec un spectromètre Perkin Elmer 112 G muni d'un réseau à 750 traits/cm.

si le premier α situé vers 2 680 cm^{-1} est dû à un reste de structure rotationnelle [4], [9], le second β, vers 2 610 cm^{-1} semble attribuable à la vibration ν_3.

Notons enfin (*fig.* 1) que la bande ν_{D_2S} (courbe *a*), vers 1 880 cm^{-1}, a comme la bande ν_{H_2S} à 2 595 cm^{-1} (courbe *d*) un profil dissymétrique, tandis que la bande ν_{SD} de HDS est probablement plus symétrique (courbe *c*).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. M. HAINER et G. W. KING, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 89.

(2) H. C. ALLEN, L. R. BLAINE, E. K. PLYLER et P. C. CROSS, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 35.

(3) G. M. MURPHY et J. E. VANCE, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 567.

(4) P. SAUMAGNE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 937.

(5) P. SAUMAGNE, P. DIZABO et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 423.

(6) C. R. BAILEY, J. W. THOMPSON et J. B. HALE, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 625.

(7) A. H. et H. H. NIELSEN, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 277.

(8) P. SAUMAGNE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 813.

(9) J. LASCOMBE, PHAM-VAN HUONG et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1175.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la réaction de rupture du deuton par des neutrons de* 14,1 MeV. Note (*) de MM. **Claude Bonnel** et **Philippe Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de la rupture du deuton par des neutrons de 14,1 MeV, à deux angles, et comparaison des spectres d'énergie obtenus aux résultats antérieurs et aux prévisions théoriques.

L'appareillage décrit précédemment [1], [2] est particulièrement adapté à l'étude de la réaction de rupture du deuton $n + d \rightarrow n + n + p$. En effet, la difficulté de cette mesure provient de ce qu'il est nécessaire de mesurer l'intensité du flux des protons en présence d'un grand nombre de deutons dû à la réaction de la diffusion élastique, deutons dont l'énergie s'étend sur une grande partie du spectre, par suite de l'existence de neutrons incidents dégradés en énergie.

Les résultats antérieurs [3] étant très imprécis, notre appareillage permettant d'éliminer en une seule fois les deutons, donc bien plus rapidement que par les méthodes précédentes et avec une meilleure précision, nous avons repris cette recherche. Les figures 1 et 2 montrent les résultats

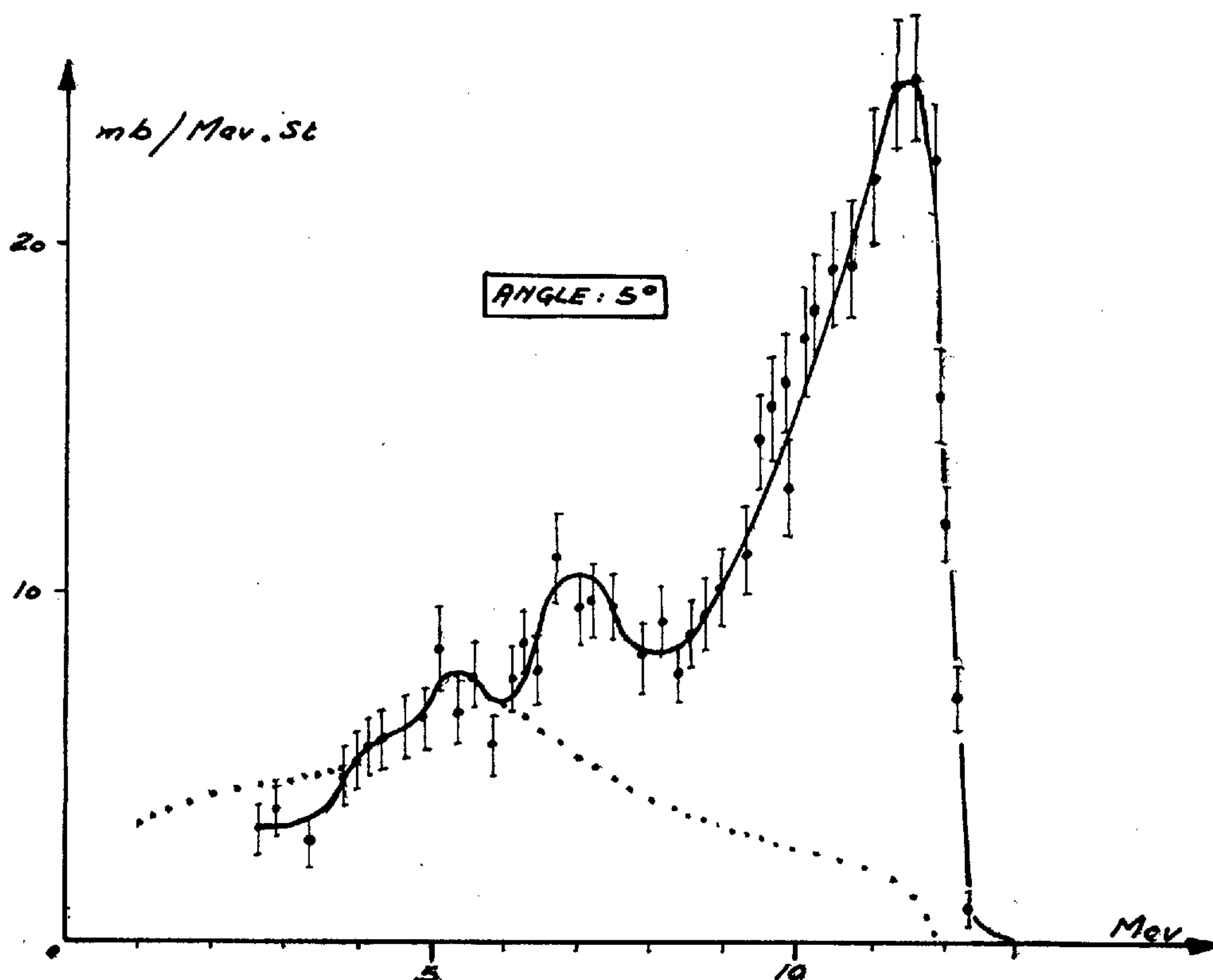


Fig. 1.

obtenus à 5 et 15° moyens. La figure 3 indique les résultats donnés par la théorie de Franck et Gamel, et les points obtenus par Seagraves [4]. On

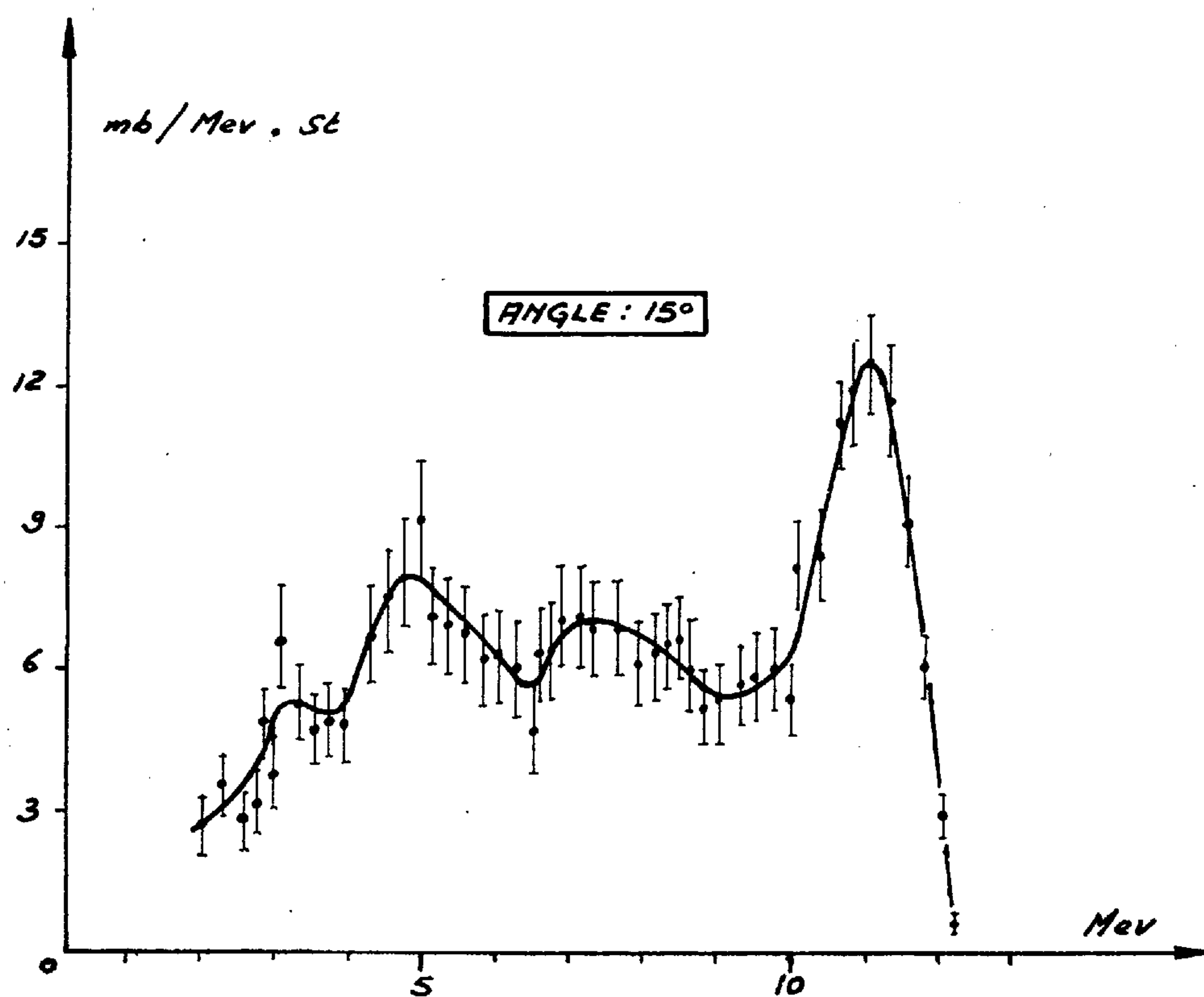


Fig. 2.

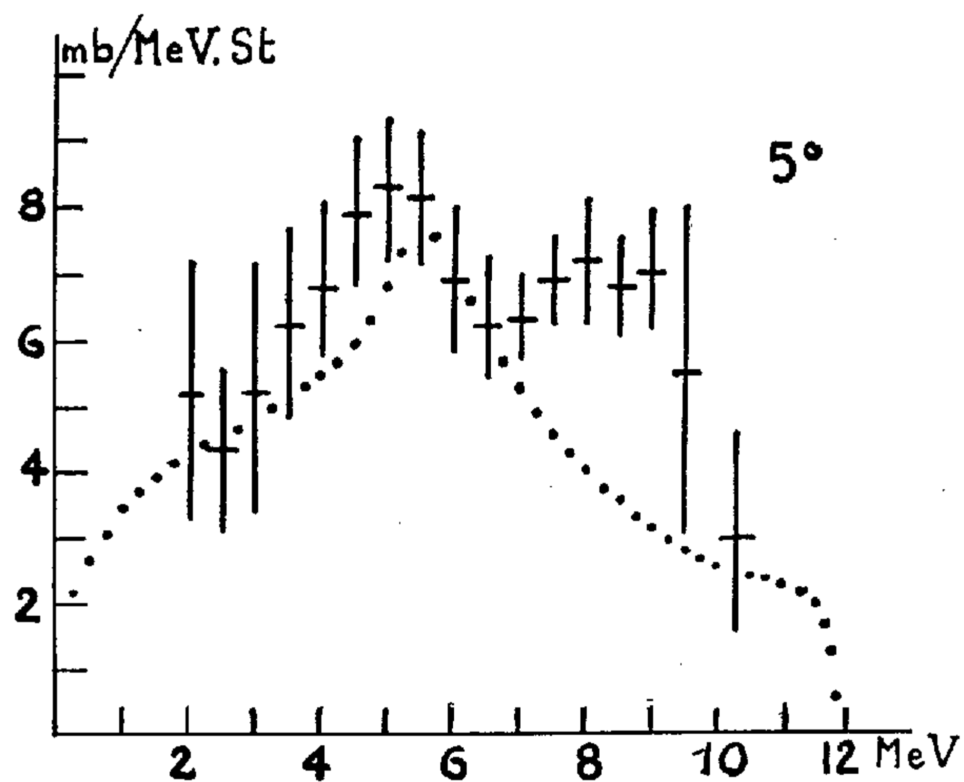


Fig. 3.

voit qu'il n'y a accord avec la courbe théorique de Franck et Gamel [5], [6] que pour les basses énergies, et que d'autre part, les points de Seagraves correspondent assez bien aux points obtenus dans cette zone d'énergie.

Les spectres de neutrons produits dans la réaction (*p*, *d*) présentent eux aussi un pic prononcé de neutrons vers l'avant. Les théories d'Heckrotte [7] et plus récemment de Komarov et Popova [8], [9] rendent parfaitement compte de l'allure de ces courbes, en introduisant l'interaction de deux protons dans l'état final, interaction qui n'intervient pas dans le traitement de Franck et Gamel.

La transposition de cette théorie à la réaction (*n*, *d*) en introduisant un « dineutron virtuel » dans l'état final permettrait de tirer de nos résultats des renseignements intéressants sur les forces d'interaction neutrons-neutrons. Une étude est en cours à ce sujet.

Notons que les valeurs de sections efficaces différentielles trouvées :

à 5° : 101 mb/st (Seagraves : 60 ± 4,5; Franck-Gamel : 49,16);

à 15° : 75,1 mb/st (Seagraves : 49,6; Franck-Gamel : 42,34)

sont plus compatibles avec la valeur de la section efficace totale pour la réaction (*n*, *p*) déduite de la différence entre la section efficace totale d'absorption et la section de diffusion élastique (150 mb).

Des résultats récents de Kuo et coll. [10] à 14,4 MeV, donnent des courbes analogues aux notres, avec toutefois une différence dans l'importance du pic aux hautes énergies.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. Bonnel et Ph. Lévy, *Comptes rendus*, 15, 1961, p. 2214.
(2) C. Bonnel et Ph. Lévy, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(3) Seagraves et coll., *Phys. Rev.*, 97, 1954, p. 757.
(4) Seagraves et coll., *Ibid.*, *fig.* 9.
(5) Franck et Gamel, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 463.
(6) Franck et Gamel, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1204.
(7) W. Heckrotte et M. Mac Gregor, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 593.
(8) Komarov et Popova, *Soviet Phys. Jept.*, 11, 1960, p. 1123.
(9) Komarov et Popova, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 1960.
(10) Kuo et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 356.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique nucléaire en champ moyen* (78 gauss), *des solutions alcooliques de semiquinones*. Note (*) de M. **Robert Battut**, Mlle **Ginette Berthet** et M. **Jean-Pierre Imbaud**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons observé, avec un rapport signal sur bruit satisfaisant par la méthode de balayage large, à 78 gauss, la résonance nucléaire des protons d'une solution alcoolique de benzosemiquinone en utilisant l'amplification du signal par polarisation dynamique.

1. *Introduction.* — On sait que les solutions alcooliques de semiquinones présentent une absorption due à la résonance paramagnétique électronique relativement intense, douée de structure hyperfine [1], [2], ce qui permet de penser qu'une polarisation des protons de l'alcool peut être observée par saturation de la raie de résonance paramagnétique électronique.

Nous avons réalisé, en champ moyen, un dispositif permettant de mettre cette polarisation en évidence.

2. *Dispositif expérimental.* — 1° Le champ continu H_0 de 78 gauss est obtenu avec deux bobines de Helmholtz réalisées actuellement de façon assez sommaire, leur rayon moyen n'étant que de 85 mm. Elles donnent cependant, avec les échantillons utilisés, un champ suffisamment homogène pour l'observation du phénomène.

A ces bobines sont adjointes deux bobines de balayage, alimentées en courant alternatif 50 périodes.

2° Le champ radiofréquence H_n correspondant à la résonance nucléaire est obtenu au moyen d'un oscillateur autodyne de type classique de Pound [3], modifié pour fonctionner au voisinage de 330 kHz et permettant simultanément la détection du signal nucléaire.

La sensibilité de cet autodyne est telle que le signal de résonance des protons de l'eau en présence de chlorure ferrique a été observé sur l'écran d'un oscillographe cathodique, par la méthode de balayage large, avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 4, en opérant sur un échantillon de 7 cm^3.

3° Le champ H_e destiné à saturer la résonance électronique est créé par un émetteur de puissance (30 W) piloté par quartz et fonctionnant à 219,6 MHz. La puissance en très haute fréquence est amenée à l'intérieur de l'échantillon par l'intermédiaire d'une ligne demi-onde couplée à l'émetteur (*fig.* 1).

3. *Résultats obtenus.* — Nous avons observé successivement la polarisation dynamique des protons de l'alcool dans des solutions M/400 de benzosemiquinones et de benzosemiquinones chlorosubstituées. Les résultats sont qualitativement les mêmes.

En l'absence de puissance en très haute fréquence, ou même lorsque cette puissance est faible, aucun signal des protons de l'alcool n'est observable. Lorsqu'on augmente la puissance, en vue de chercher à obtenir la saturation, il apparaît un signal de résonance nucléaire avec « wiggles », dont l'intensité va en croissant assez rapidement jusqu'au maximum, ce qui indique que la saturation du signal électronique est atteinte.

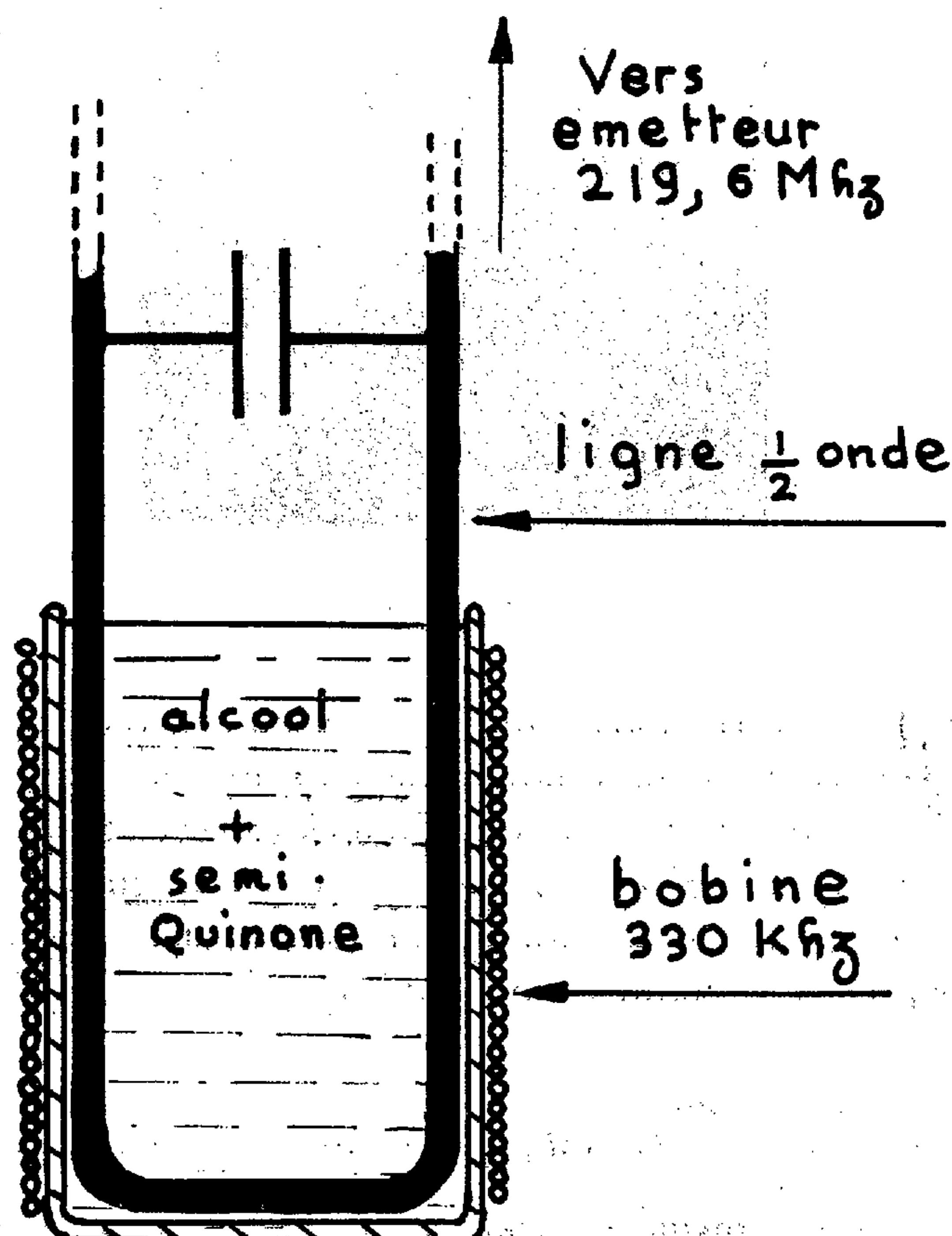


Fig. 1.

Comme le montre la figure 2 représentant une photographie du signal obtenu à l'oscilloscope, le rapport signal sur bruit est satisfaisant.

Le dispositif utilisé ne permet pas de détecter simultanément le signal de résonance paramagnétique électronique.

Nous travaillons à une fréquence du champ H_e de 219,6 MHz. Le calcul conduit à chercher le phénomène de polarisation dynamique des noyaux à la fréquence de 333 kHz. La fréquence de l'oscillateur, variant entre 324 et 336 kHz, nous avons pu observer l'effet de polarisation sur toute cette bande de fréquences.

L'emploi d'un échantillon de plus grand volume dans des bobines produisant un champ continu plus homogène et, pour créer le champ H_n,

l'utilisation d'une bobine de self-induction possédant un facteur de surtension meilleur que celui de 50 actuellement réalisé, permettra d'obtenir le signal sans polarisation dynamique, d'observer, à faible puissance, le renversement du signal caractéristique du couplage dipôle-dipôle et de calculer l'amplification de polarisation, ce qui est actuellement impossible.

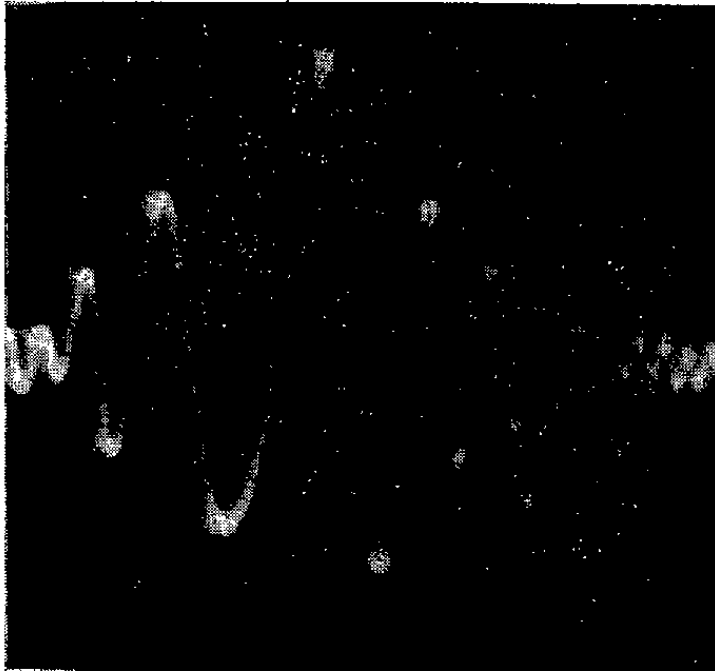


Fig. 2.

Nous étudions, d'autre part, comment évolue la polarisation lorsqu'on passe des solutions de semiquinones présentant une structure hyperfine à 5 pics aux solutions de benzosemiquinones chlorosubstituées présentant une structure hyperfine à 4, 3, 2 pics et sans structure hyperfine.

Ce travail a été effectué avec un champ moyen et il sera intéressant de le prolonger jusqu'à des champs très faibles.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) D. J. E. Ingram, *Free Radicals*, 1re éd., Butterworths Scientific Publications, Londres, 1958.

(2) G. Berthet, J.-P. Imbaud, P. Ackermann et R. Rondet, *C. R. du 9e Colloque A.M.P.E.R.E.*, 1960, p. 303.

(3) R. V. Pound et W. D. Knight, *Rev. Sc. Instr.*, 21, 1950, p. 219.

(Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode d'analyse par fluorescence X applicable à de petits échantillons.* Note (*) de MM. **Henri Roulet** et **Jacques Despujols**, transmise par M. Francis Perrin.

Un faisceau de rayons X à peu près monochromatique vient converger sur l'échantillon à analyser. Le rayonnement secondaire issu de celui-ci frappe la fenêtre d'un compteur de Geiger; il comprend ou non le spectre K de l'élément recherché suivant que l'énergie du faisceau X primaire est supérieure ou inférieure au seuil d'excitation K de cet élément. Cette méthode est utilisable pour de petits échantillons; les premiers essais ont porté sur le dosage de zinc dans des minerais et sur la détermination de l'épaisseur de couches minces de nickel.

1. *Principe.* — La méthode décrite ici repose sur la possibilité d'excitation sélective d'un spectre X de fluorescence dans un petit volume de matière.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau convergent de rayons X approximativement monochromatique dont la longueur d'onde est, soit légèrement inférieure (λ_1), soit légèrement supérieure (λ_2) à celle d'une discontinuité d'absorption de l'élément recherché.

Un compteur de Geiger est placé de telle manière que sa fenêtre recueille la plus grande partie possible des rayons X secondaires issus de l'échantillon, tout en restant à l'abri du faisceau direct.

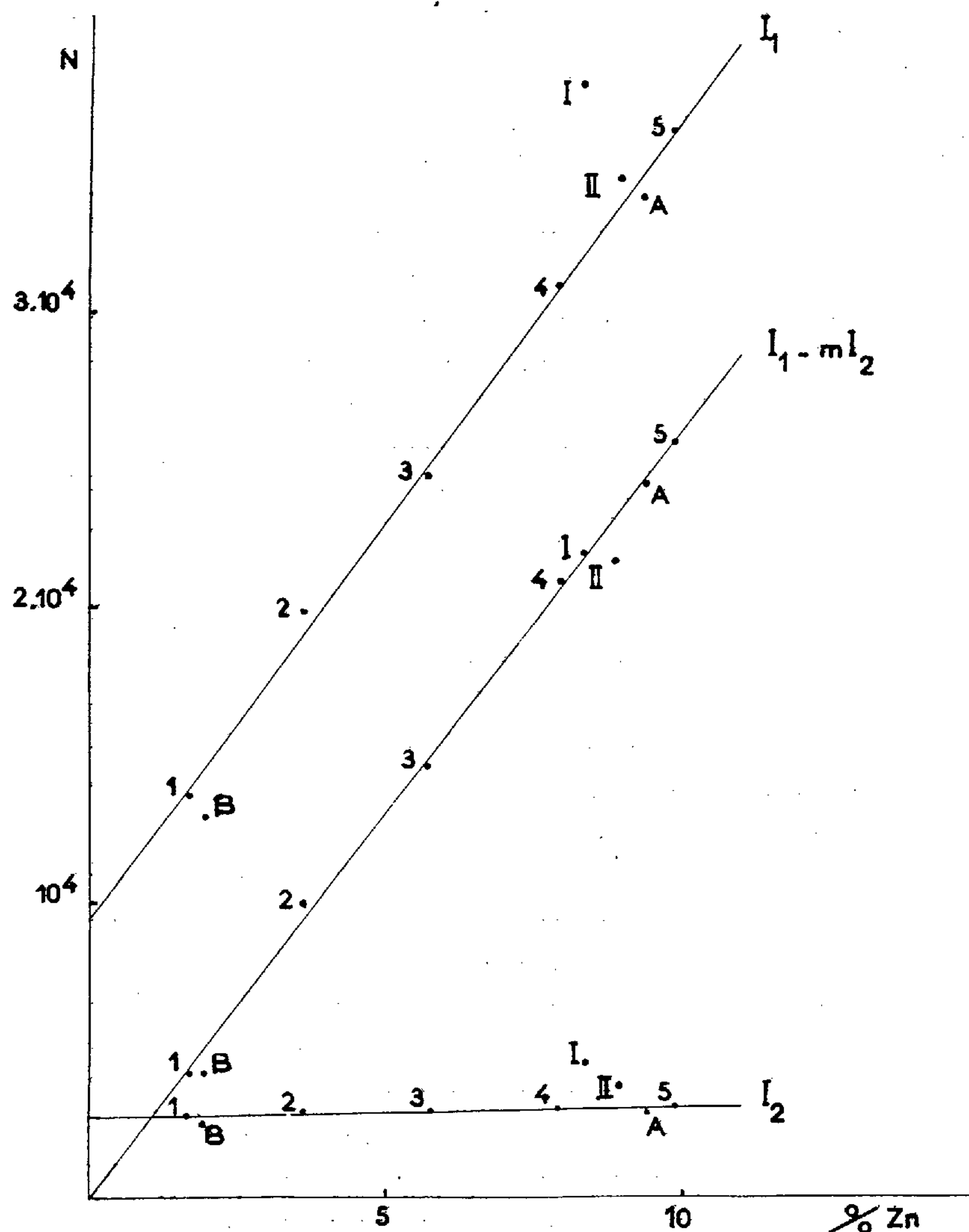
Soient I_1 et I_2 les nombres d'impulsions par unité de temps correspondant à λ_1 et λ_2. Si les intensités du rayonnement primaire pour ces longueurs d'onde étaient égales, $I_1 - I_2$ constituerait une mesure du rayonnement de fluorescence de l'élément recherché. Comme elles peuvent différer, on est amené à calculer la quantité $I_1 - m I_2$, m étant une constante qu'il faut déterminer expérimentalement.

2. *Montage réalisé.* — Le faisceau de rayons X primaires est obtenu à l'aide d'un monochromateur à cristal courbé, à partir du rayonnement continu provenant d'un tube à anticathode de tungstène.

Une fente mobile, de faible hauteur, est placée au voisinage de la partie la plus étroite du faisceau diffracté par le cristal; elle permet d'isoler le très petit domaine de longueur d'onde désiré et délimite la partie utile de l'échantillon. Le porte-échantillon et le compteur placés immédiatement derrière la fente sont solidaires de celle-ci. Ce sont les caractéristiques et les qualités du monochromateur qui déterminent les dimensions minimales de la fente; nous en avons donc essayé et comparé différents types; les meilleurs résultats ont jusqu'ici été obtenus avec une lame monocristalline d'aluminium, simplement courbée sous un rayon de 25 cm et travaillant par réflexion [1], les dimensions de la fente étant alors de 0,5 × 0,5 mm. Il est probable que l'utilisation de cristaux doublement courbés, à foyer ponctuel [2], permettra de réduire ces dimensions.

3. *Premiers résultats.* — *a.* Cette méthode a d'abord été appliquée au dosage du zinc dans des minerais pauvres, à l'aide de son spectre K.

Nous avons utilisé des échantillons qui avaient déjà servi à une étude comparée des différentes méthodes classiques d'analyse par fluorescence X ([3]). La courbe d'étalonnage $I_1 - m\,I_2$ a été obtenue grâce à cinq de ces échantillons (étalons externes), numérotés de 1 à 5 sur la figure; nous avons déterminé la constante m en prolongeant les courbes I_1 et I_2 (qui d'ailleurs sont des droites) jusqu'à l'axe des ordonnées : pour une teneur en zinc nulle, $m = I_1/I_2$; ici $m = 3{,}5$ ([4]).



Les points A, B, I et II correspondent à des échantillons à doser; les écarts horizontaux de ces points à la courbe d'étalonnage permettent d'apprécier les erreurs, qu'on peut comparer, du moins pour les échantillons A et B, avec les résultats de l'étude à laquelle il a été fait allusion ([3]). L'axe des ordonnées N est gradué en nombre d'impulsions par cinq minutes.

Les échantillons I et II, naturels, proviennent de la mine de Touissit (Maroc) et l'on voit, surtout pour l'échantillon I, l'intérêt de la mesure I_2.

Cette méthode paraît valable, et il semble qu'elle puisse être de quelque utilité, non seulement pour des échantillons sous forme pulvérulente, mais encore, par exemple, pour l'étude locale de coupes de roches ou de tout autre échantillon massif.

b. La mesure des épaisseurs de couches minces avec ou sans support, constitue une autre application possible.

Les premiers essais ont été conduits sur des couches de nickel, d'épaisseur comprise entre 250 et 1 500 Å, déposées par évaporation thermique sur des lamelles de microscope. La masse superficielle des échantillons étalons avait été déterminée par mesure de la surface et pesée. La courbe d'étalonnage, tracée de la même manière que précédemment, est linéaire, du moins pour ces faibles masses. Cette méthode, dont le développement est encore en cours, permettra la mesure de l'épaisseur de couches minces, montées sur grilles, et prêtes à être utilisées en microscopie ou diffraction électronique.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Y. CAUCHOIS, T. J. TIEDEMA et W. G. BURGERS, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 376.

(2) J. DESPUJOLS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 716.

(3) M. MAURETTE et J. DESPUJOLS, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 1099.

(4) La partie du rayonnement X primaire avoisinant la longueur d'onde λ, comprend la raie $L\beta_1$ du tungstène, ce qui ne peut que favoriser l'excitation du spectre K du zinc.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organo-phosphorés* CH_3PCl_2 *et homologues* [1]. : II. Note (*) de Mlle **Gabrielle Martin** et M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié, à 25 MHz, le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons de :
CH_3PCl_2—$CH_3P(X)Cl_2$, où X = Se, S, O;
—$CH_3P(X)(OR)_2$, où X = S, O et R = CH_3, C_2H_5, *n* et *i*-C_3H_7, *n*-C_4H_9
—$CH_3P(O)(OCH_3)Cl$—$CH_3P(O)(OH)_2$—$(CH_3)_2NP(X)Cl_2$, où X=S, O [2].

Nous donnons (*fig.* 1), les spectres les plus significatifs : les CH_3 y apparaissent comme des doublets (couplage J avec le phosphore), plus ou moins déplacés selon l'effet δ). Ainsi, l'effet — I de Cl, beaucoup plus fort que celui de CH_3O, cause un déplacement du CH_3 α vers les champs faibles (spectres *g*, *h*, *c*); de même, l'ionisation pour les corps *e* et *i* (solides, étudiés en solution alcoolique) comparés à *d* et *g*. Ce dernier phénomène s'accompagne d'une diminution sensible du couplage $J_{P.CH_3}$.

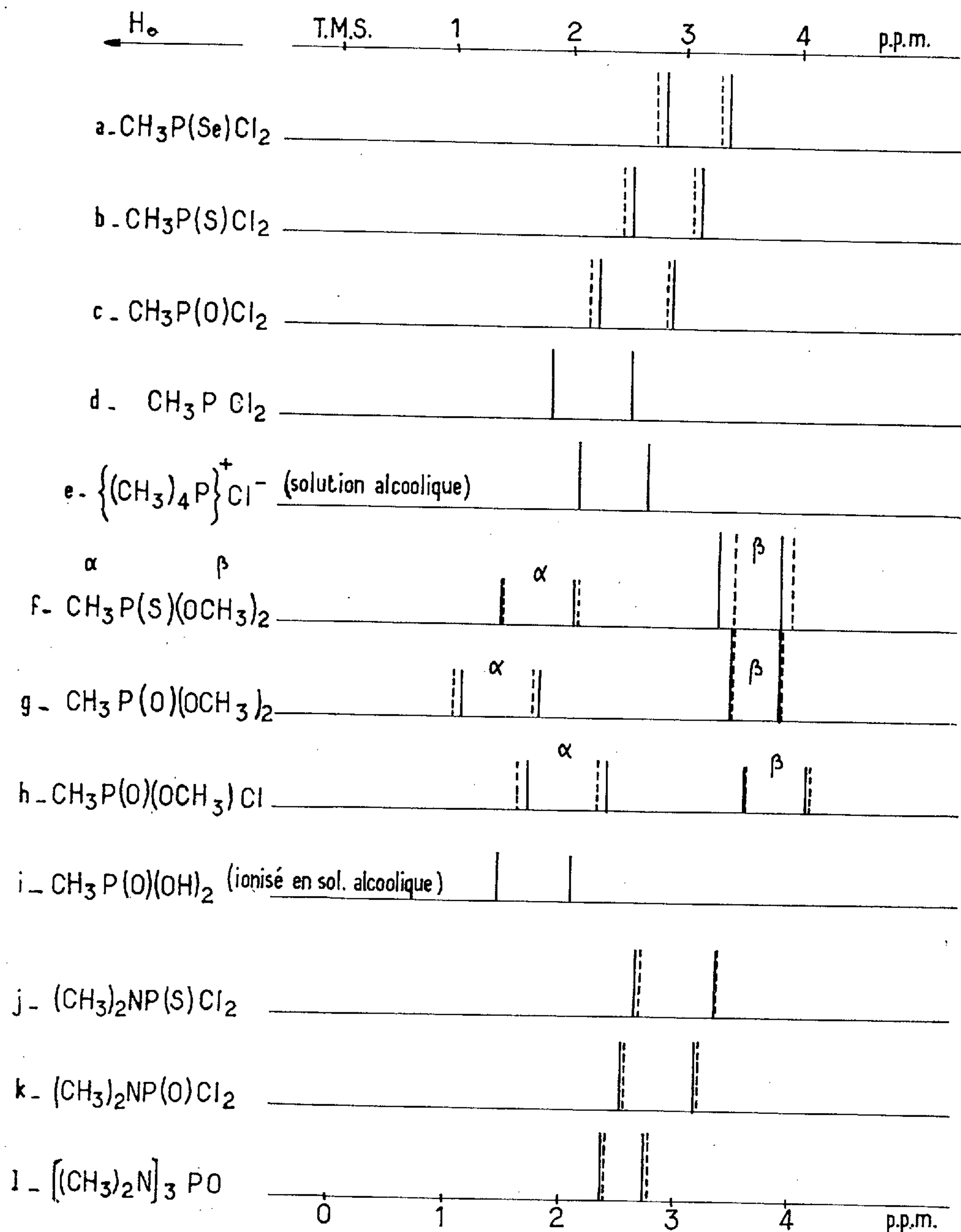
1. Les électronégativités (P : 2,1; Se : 2,4; S : 2,5; O : 3,5) font prévoir dans la série CH_3P—, —P—Se, —P—S, —P—OCl_2 une *décroissance de la charge négative du phosphore*, ce que confirme la résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) du phosphore de ces mêmes corps [3]. L'effet inductif ferait donc penser à un effet δ du CH_3 et un couplage $J_{P.CH_3}$, décroissant de P, PSe, PS à PO. *Or les spectres a — d montrent qu'il n'en est nullement ainsi.* La même anomalie se retrouve pour le CH_3 α des phosphonates et thiophosphonates (spectres *f*, *g*), mais non pour le CH_3 β : ce dernier se comporte selon l'effet inductif, comme il le fait dans $(CH_3O)_3$—P, —P—S, —P—O. Enfin $(CH_3)_2NP$ (O et S) Cl_2 ont un comportement encore plus anormal, l'effet δ et l'effet J variant en sens inverse, de *j* à *k*.

Nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas là d'un effet intermoléculaire en dissolvant les composés dans CCl_4 ($< 5\%$ en volume; repère interne cyclohexane) : les déplacements observés (en pointillé) sont très faibles. On remarquera qu'ils se font vers les champs forts pour les CH_3 α (sauf en *f*), les champs faibles pour CH_3 β.

Il ne s'agit également pas d'un effet de polarisabilité; celui-ci, qui décroît de Se et S à O [4], ne cause pas d'anomalie à 10 000 G [3], alors que nous travaillons seulement à 6 000 G.

Le cas des phosphonates et thiophosphonates (*f*, *g*) suggère une hyperconjugaison, qui rend bien qualitativement compte des résultats, sauf *j* et *k*. Mais on sait [5] que les effets de conjugaison sont nettement plus faibles pour P que pour C, et inversement pour les effets inductifs et

stériques. Le mieux est donc de tenir compte de *la superposition des effets de la répartition des charges et de la présence du doublet* PX, *magnétiquement anisotrope* ([6]). Nous développerons ultérieurement ce point.



2. Le couplage $J_{P.CH_3}$, dans les phosphonates et thiophosphonates, confirme la variation déjà signalée pour les phosphates ([7]), ([8]), rapportée au coefficient σ^* de Taft (tableau I). A titre de comparaison, pour le phosphate et le thiophosphate triéthylique, J vaut 8,4 et 10,0 Hz.

TABLEAU I.

Couplage $J_{P.CH_2}$ *en hertz.*

R	$—CH_3$.	$—CH_2CH_3$.	$—CH_2CH_2CH_3$.	$—CH_2(CH_2)_2CH_3$.
Phosphonate	11,0	8,4	7,7	7,1
Thiophosphonate	13,5	10,2	9,9	9,4
σ^*	0,000	—0,100	—0,115	—0,130

3. Pour les thiophosphonates, nous avons pu confirmer les résultats de Finegold (9) : CH_2 est dédoublé dans $(EtO)_2P(S)Me$ et $(n—PrO)_2P(S)Me$, indiquant une inéquivalence des deux CH_2 ou des deux H d'un même CH_2. Il s'agit là cependant d'effets très faibles (< 1 Hz), dont l'observation à 25 MHz est délicate. Ainsi, un résultat similaire pour $(EtO)_3$ PS se trouve-t-il infirmé, à 60 MHz (10).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) I. G. Mavel et G. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 110.

(2) Les deux derniers produits nous ont été communiqués par M. H. Christol.

(3) H. Finegold, *Ann. New York Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 875.

(4) H. Tolkmith, *Ibid.*, 79, 1959, p. 187.

(5) R. F. Hudson et L. Keay, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1859 et 1865.

(6) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1388; J. G. Pritchard et P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2105.

(7) R. C. Axtmann, W. E. Shuler et J. H. Eberly, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 850.

(8) G. O. Dudek, *Ibid.*, 33, 1960, p. 624.

(9) H. Finegold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2641; H. Finegold, *in* J. S. Waugh et F. A. Cotton, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 562.

(10) H. Finegold, Communication privée.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, à la Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de pH sur la formation d'eau oxygénée dans l'eau soumise aux ultrasons.* Note (*) de M. **Henri Guéguen**, présentée par M. Paul Pascal.

L'incidence du pH sur la production sonochimique de l'eau oxygénée dans les systèmes eau, A(C), O_2(S) et eau, O_2(C), H_2(S), paraît peu importante.

L'étude de la formation sonochimique de l'eau oxygénée dans les solutions de pH variant entre 0,3 et 6,5 environ, constituées essentiellement d'eau pure bidistillée et d'acide sulfurique, a déjà été publiée ([1]). Les résultats suivants se rapportent aux solutions de pH variant entre 0 et 6,5, constituées essentiellement soit d'eau pure bidistillée et d'acide sulfurique, soit d'eau pure bidistillée et d'acide perchlorique. D'autre part, une distinction est faite entre le gaz saturant initialement la solution, indiqué O_2 (C), A (C), etc. et le gaz surnageant, indiqué O_2 (S), A (S), etc. ([2]). Dans ces expériences, l'eau ou les solutions sont désaérées par ébullition sous vide puis saturées du gaz choisi dans l'éprouvette même d'ultrasonation. La durée du traitement ultrasonore est de 30 mn dans des conditions toutes identiques de volume (20 ml), de température (18 ± 1°), de puissance acoustique (14 W) et de fréquence ultrasonore (960 kc/s). La production d'eau oxygénée en micromoles par litre (μml^{-1}) se trouve indiquée dans le tableau suivant.

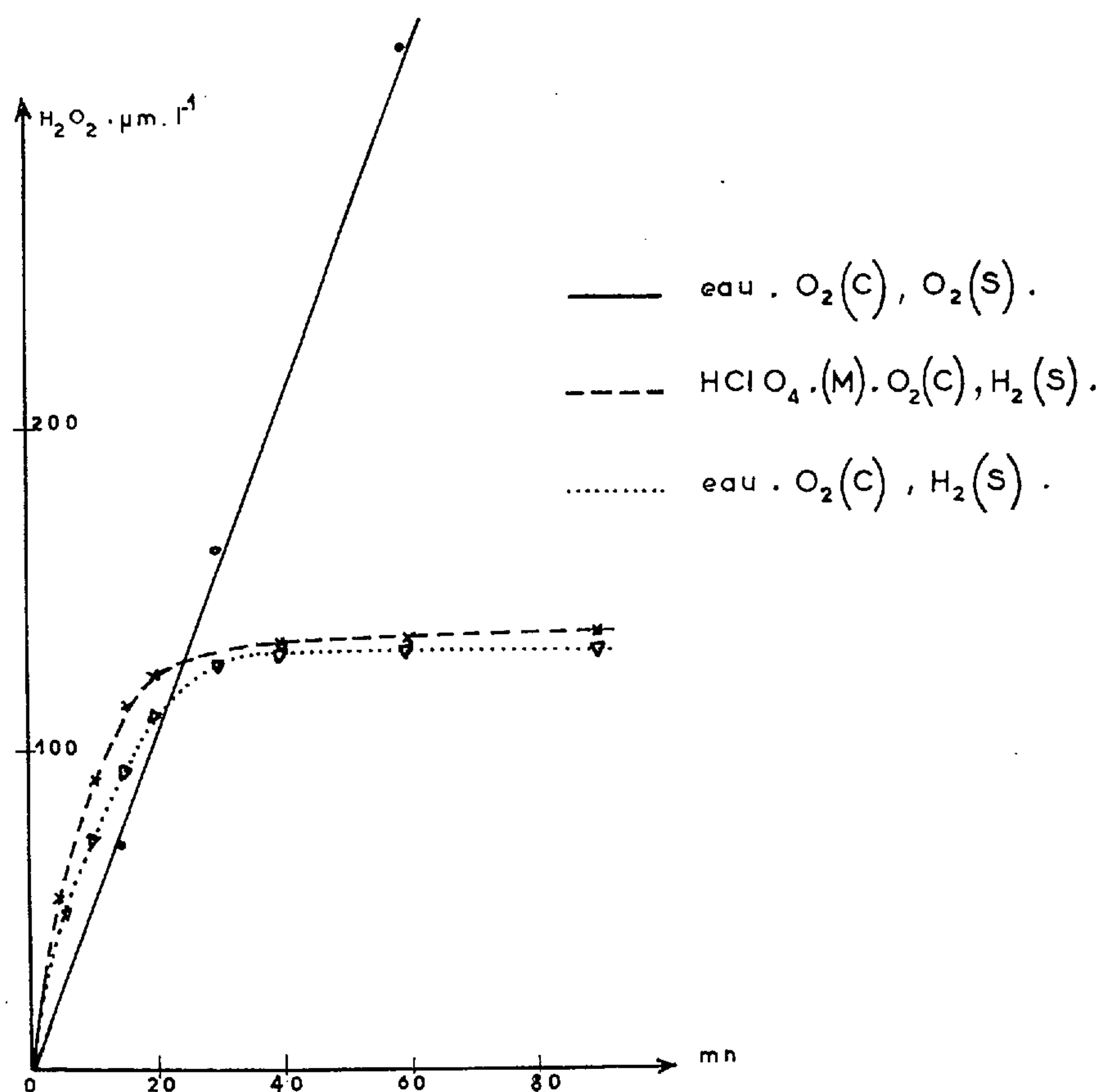
Systèmes chimiques.	A(C) — A(S) Pression statique : 1 kg/cm².	O_2(C) — O_2(S). Pression statique. 1 kg/cm².	A(C) — O_2(S). Pression statique 2 kg/cm².
Eau pure :			
pH ≃ 6,5	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	286 μml^{-1}
H_2SO_4 :			
pH ≃ 3	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	285 μml^{-1}
» 2,1	83 »	114 »	285 »
» 1,65	78 »	112 »	– »
» 1,5	73 »	108 »	– »
» 0,75	66 »	102 »	– »
» 0,3	56 »	100 »	272 »
$HClO_4$:			
pH ≃ 3	90 μml^{-1}	114 μml^{-1}	286 μml^{-1}
» 2	90 »	114 »	286 »
» 1	91 »	110 »	285 »
» 0	95 »	108 »	280 »

La figure résume les résultats obtenus en fonction du temps, sur les systèmes eau, O_2 (C), H_2 (S) respectivement à pH 6,5 et 0 environ.

On peut remarquer :

1° Que dans le cas où l'on évite, avant l'ultrasonation, le transvasement du liquide saturé du gaz choisi, la production d'eau oxygénée dans l'eau pure ou les solutions d'acide sulfurique saturées d'oxygène et sous oxygène est plus importante qu'en présence d'argon. Ces résultats sont comparables aux observations d'auteurs précédents [3]. Par ailleurs, le rendement en eau oxygénée ne baisse en aucun cas lorsque le pH dépasse 2, comme cela a déjà été indiqué [1].

2° Lorsque les solutions d'acide perchlorique ou d'acide sulfurique saturées d'argon, sont ultrasonées sous oxygène, l'influence du pH est inexistante. L'absence d'un tel effet, tout particulièrement dans ce cas, indique très nettement que le radical HO_2 n'a pas un rôle important dans la production d'eau oxygénée [1].



Formation de H_2O_2 sous une pression statique de 2 kg/cm$_2$.

3° Suivant les résultats de la figure, l'incidence du pH sur la production d'eau oxygénée dans le système H_2O, O_2 (C), H_2 (S) est faible. Sous la pression statique de 2 kg/cm² la formation d'eau oxygénée se limite à un

état stationnaire sensiblement le même à pH $\simeq$ 6,5 et 0. L'addition de sulfate de titane, avant le traitement ultrasonore, ne semble pas le modifier de façon importante d'ailleurs ([4]).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) H. Guéguen et M. Lefort, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 164.

([2]) H. Guéguen, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 260.

([3]) O. Lindström, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 27, 1955, p. 655; M. Haissinski et A. Mangeot, *Nuovo Cimento*, 10, 1956, p. 108.

([4]) H. Guéguen, *Utilisation de l'effet complexant de l'eau oxygénée avec le sulfate de titane. dans l'étude de son rendement immédiat dans quelques systèmes chimiques exposés aux ultrasons* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie des Solides, Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les écarts à la loi de Végard dans les solutions solides* $MnO\text{-}LiFeO_2$. Note (*) de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxydes MnO et $LiFeO_2$ sont cubiques du type NaCl. On peut réaliser des solutions solides du même type dans tout le domaine de composition. Elles ont été réalisées par chauffage sous argon du mélange comprimé des deux oxydes, broyés et mélangés finement au préalable dans un mortier d'agathe. Le chauffage à l'air conduit à différents mélanges où l'on trouve des phases spinelles dues à l'oxydation de l'ion manganèse.

L'oxyde MnO, vert vif, est obtenu par réduction d'oxydes plus élevés par l'hydrogène vers 800°C; $LiFeO_2$ rouge est préparé par réaction dans l'état solide de Fe_2O_3 et Li_2CO_3. Les solutions solides à plus de 1 % sont noires.

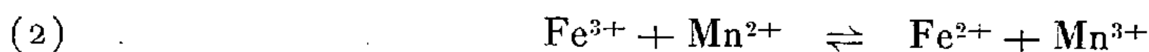
La composition chimique en manganèse et fer a été vérifiée par dosage complexométrique à l'aide de l'acide 1.2-diaminocyclohexane N, N, N', N'-tétracétique, en présence d'acide sulfosalicylique, puis de noir eriochrome comme indicateurs colorés [1]. On a vérifié par spectrographie de flamme que le départ de lithium dans le traitement thermique était de l'ordre de 2 à 3 % et n'affectait pas le paramètre de façon sensible.

Les paramètres ont été déterminés par diffraction des rayons X. On a mesuré les angles relatifs à l'interférence (4, 0, 0) à l'aide d'un diffractomètre à compteur avec les rayonnements monochromatiques (cristal courbe) des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du fer.

La formule d'une solution solide est $Li_x Fe_x Mn_{(1-2x)} O$. Pour tenir compte de l'état d'oxydation du fer et du manganèse nous l'écrirons en appelant α le pourcentage du fer réduit :

$$Li_x Fe^{2+}_{x\alpha} Fe^{3+}_{x(1-\alpha)} Mn^{2+}_{(1-2x-x\alpha)} Mn^{3+}_{x\alpha} O. \tag{1}$$

Dans le solide la réaction



$$Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Mn^{3+} \tag{2}$$

est certainement fortement déplacée vers la droite, c'est-à-dire que la constante

$$K = \exp\frac{-\Delta G_0}{kT} = \frac{x^2\alpha^2}{x(1-\alpha)(1-2x-x\alpha)} \tag{3}$$

(où ΔG_0 est l'énergie libre de la réaction) est supérieure à 1.

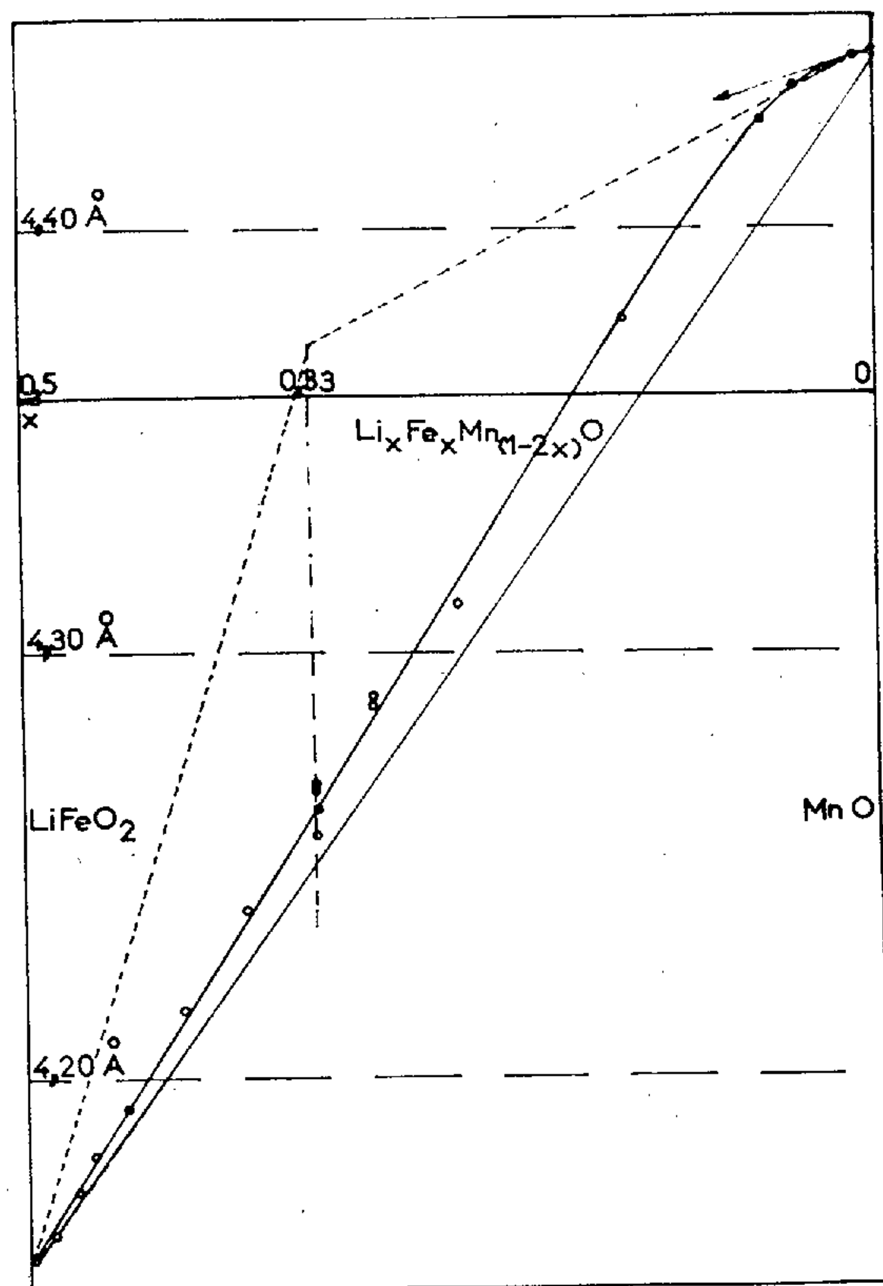
Exprimons le paramètre cristallin $\mathfrak{a}_x$ par addition des divers rayons ioniques comme l'ont fait Johnson et coll. [2] dans l'étude du système $Li_y[Co_x Ni_{(1-x)}]_{(1-y)} O$.

On obtient alors

$$\mathfrak{a}_x = \mathfrak{a}_x^0 + 2x\alpha\,[R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} + R_{Mn^{3+}} - R_{Mn^{2+}}],$$

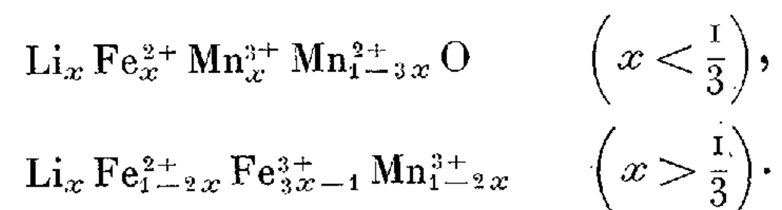
$\mathfrak{a}_x^0$ est le paramètre qu'aurait la solution solide si elle suivait la loi de Vegard linéairement de $LiFeO_2$ à MnO. R_x est le rayon de l'ion X.

La relation (3) permet de calculer $x\alpha$ en fonction de x pour diverses valeurs de K. En supposant les rayons ioniques constants et bien définis



Paramètre cristallin des solutions solides $LiFeO_2$-Mn_2O_2.

on peut voir que les tangentes aux deux extrémités de la courbe se coupent sur la droite $x = 1/3$. Ce sont d'ailleurs les deux droites qui représenteraient la variation du paramètre pour K infini où le manganèse passerait totalement à l'état trivalent; les formules des solutions solides sont alors



$$Li_x\,Fe_x^{3+}\,Mn_x^{3+}\,Mn_{1-3x}^{2+}\,O \qquad \left(x < \frac{1}{3}\right),$$

$$Li_x\,Fe_{1-2x}^{2+}\,Fe_{3x-1}^{3+}\,Mn_{1-2x}^{3+} \qquad \left(x > \frac{1}{3}\right).$$

Nous constatons que les deux tangentes ne se coupent pas sur la droite $x = 1/3$. Nous pouvons donc en déduire que certains des rayons ioniques au moins ne sont pas bien définis d'un bout à l'autre du domaine de concentration. Johnson et coll. (²) donnent d'ailleurs pour $Li_x\,Mn_{1-x}\,O$

un paramètre dont la variation en fonction de x présente une cassure vers $x = 15\ \%$.

Évaluons les différences $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}}$ et $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}}$ à l'aide des systèmes $Li_x Me_{1-x} O$.

On a

$$R_{Me^{2+}} - R_{Me^{3+}} = \frac{\mathfrak{a}_{MeO}}{2} + R_{Li^+} + R_{O^{--}} - \mathfrak{a}_{LiMeO_2},$$

où les $\mathfrak{a}_i$ sont les paramètres et les R_i les rayons ioniques. Notons que dans l'expression $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} - R_{Mn^{2+}} + R_{Mn^{3+}}$. Les valeurs assez arbitraires de R_{Li^+} et $R_{O^{--}}$ disparaissent.

Dans le cas du fer avec 4,318 Å pour FeO et 4,157 Å pour $LiFeO_2$ on a $R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} = 50.10^{-3}$ Å.

Pour le manganèse en extrapolant la partie linéaire de la courbe $\mathfrak{a}(x)$ de $Li_x Mn_{1-x} O$ voisine de MnO [2] jusqu'à $x = 0,5$ on arrive à $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}} = 32.10^{-3}$ Å. D'où les deux tangentes calculées marquées en pointillé sur la figure.

Du côté de MnO ($x = 0$) l'écart entre la tangente calculée et la tangente réelle est tout à fait compatible avec les hypothèses du calcul et la précision des déterminations des rayons ioniques.

D'autre part, pour $x = 0,5$ on voit que le rayon de l'ion Mn^{3+} doit être considéré comme plus petit que pour $x = 0$. Il est vraisemblable que les ions Mn^{3+} forment alors des liaisons covalentes en carré qui diminuent leur rayon moyen.

Le calcul du rayon moyen de l'ion Mn^{3+} dans la structure de $LiMnO_2$ proposée par Goodenough [3] conduirait d'ailleurs à un écart à la loi de Vegard très important et par défaut.

Le « rayon » de l'ion manganèse trivalent dépend donc des possibilités offertes à cet ion d'avoir avec les anions O^{2-} des liaisons de caractère plus ou moins covalent.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Pribil, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 20, 1955, p. 162.
(2) W. D. Johnston, R. C. Miller et R. Mazelsky, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 198.
(3) J. B. Goodenough, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 158.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des additions de molybdène, de zirconium et de niobium sur l'autodiffusion de l'uranium en phase γ.* Note (*) de MM. **Yves Adda**, **Alexis Kirianenko** et **Michel Bendazzoli**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, au moyen d'une technique décrite antérieurement (1) l'autodiffusion de l'uranium dans des alliages contenant 10 at. % de molybdène, de zirconium ou de niobium. On a déterminé les coefficients de diffusion, les énergies d'activation et les facteurs de fréquence correspondant à l'autodiffusion dans ces différents alliages. Les résultats obtenus semblent indiquer que le mécanisme de diffusion est probablement peu différent de celui correspondant à l'autodiffusion dans l'uranium pur.

On avait, dans une étude antérieure (1), (2), déterminé les valeurs de l'énergie d'activation (27,5 kcal/at-g) et du facteur de fréquence ($1,8.10^{-3}$ $cm^2.s^{-1}$) caractérisant l'autodiffusion de l'uranium en phase γ (cubique centrée). Ces valeurs anormalement basses semblaient pouvoir s'expliquer en supposant que l'autodiffusion de l'uranium était contrôlée par un mécanisme de diffusion par cycles de quatre atomes (3). Nous avons voulu préciser la validité de ces hypothèses en étudiant l'autodiffusion de l'uranium, dans des alliages où un effet kirkendall avait été mis en évidence (4), (5), (6), c'est-à-dire dans des alliages où la possibilité d'existence d'un mécanisme de diffusion par cycles de quatre atomes était exclue. La validité d'un tel mécanisme dans l'uranium pouvait alors se manifester par des valeurs du facteur de fréquence correspondant aux alliages, beaucoup plus élevées que celle correspondant à l'uranium pur.

Les échantillons étudiés, étaient constitués par des alliages à base d'uranium, contenant 10 at. % de molybdène de zirconium ou de niobium. Ces alliages étaient préparés par fusion à l'arc, à partir d'uranium naturel ou d'uranium enrichi à 20 % de ^{235}U (fortement enrichi en ^{234}U). Après traitements thermiques d'homogénéisation, ils étaient usinés sous forme de cylindres de 10 mm de diamètre et de 4 à 10 mm de hauteur. Les couples de diffusion étaient alors constitués en soudant (4) par leur base deux de ces cylindres, d'alliages chimiquement identiques, mais contenant, l'un de l'uranium naturel, et l'autre de l'uranium enrichi. Ces couples de diffusion étaient traités thermiquement à des températures comprises entre 800 et 1 040°C pendant des durées de 24 à 100 h, sous un vide inférieur à 5.10^{-6} mm Hg. Ils étaient ensuite, sectionnés sur un tour de précision, parallèlement à l'interface de soudure, suivant une technique déjà décrite (2).

La concentration en ^{234}U était alors déterminée en fonction de la pénétration, en mesurant l'émission α de la face ayant subi le sectionnement. Cette technique expérimentale a permis d'établir les courbes « concentration-pénétration » caractérisant l'autodiffusion de l'uranium dans les

différents alliages. Nous donnons à titre d'exemple la figure 1. La méthode utilisée pour calculer les coefficients de diffusion a été exposée antérieurement [2]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I, où nous

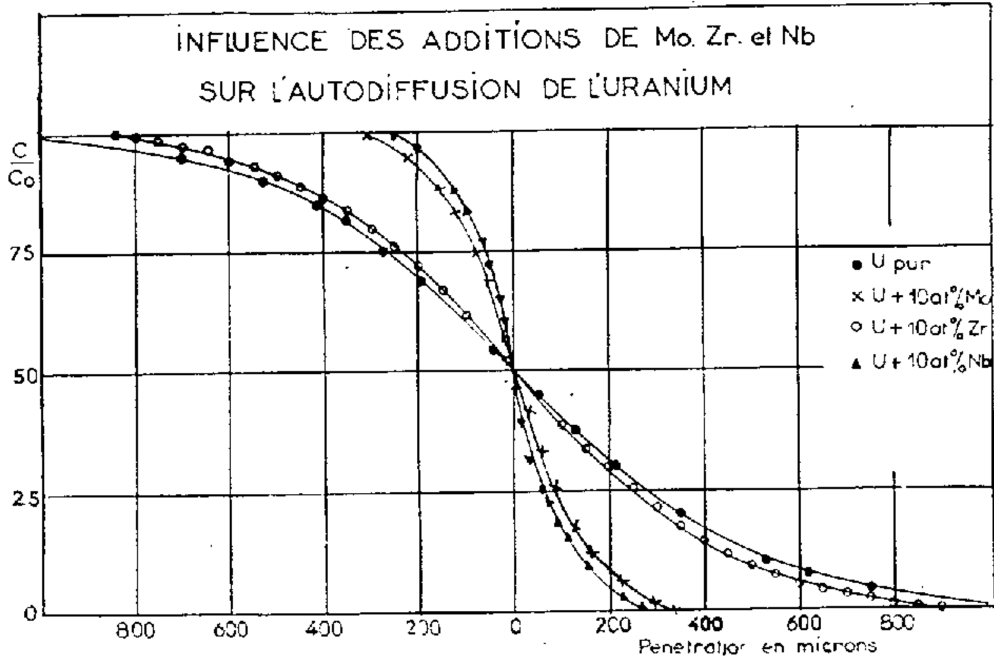


Fig. 1.

avons porté à titre de comparaison les coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans l'uranium pur :

TABLEAU I.

Température (°C).	U pur.	U + 10 at. % Mo.	U + 10 at. % Zr.	U + 10 at % Nb.
800	5.10^{-9}	$4,5.10^{-10}$	$4.3.10^{-9}$	$2,6.10^{-10}$
900	$1,4.10^{-8}$	2.10^{-9}	–	–
950	2,2 »	3,2 »	$1,5.10^{-8}$	$1,5.10^{-9}$
1 000	3,2 »	5,9 »	–	–
1 040	5,1 »	8 »	$2,9.10^{-8}$	$2,9.10^{-9}$

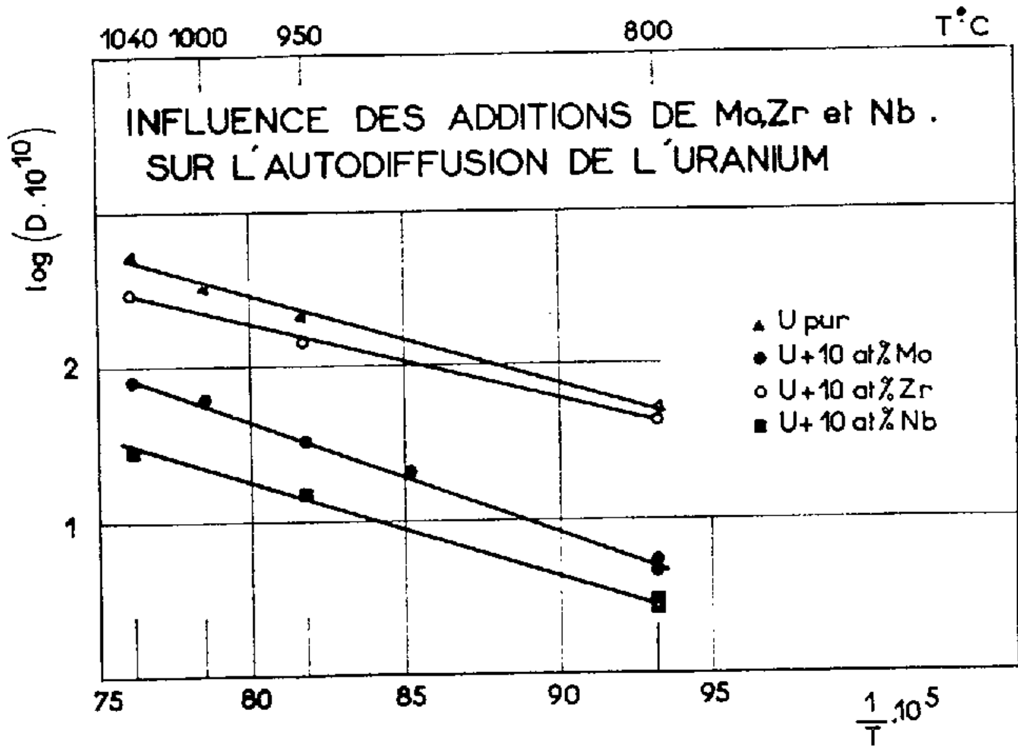


Fig. 2.

On note immédiatement que les additions étudiées, ont toutes pour effet, d'abaisser les coefficients d'autodiffusion de l'uranium en phase γ.

Cet effet relativement faible pour les additions de zirconium est très important pour celles de molybdène et de niobium; ainsi, par exemple 10 at. % de niobium provoquent une réduction des coefficients d'autodiffusion d'un facteur 20 environ.

Le logarithme du coefficient d'autodiffusion variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2); nous avons déterminé l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 correspondant à l'autodiffusion de l'uranium dans les différents alliages. Les résultats sont portés dans le tableau II où nous avons fait figurer à titre de comparaison les constantes correspondant à l'uranium pur.

TABLEAU II.

		Alliages.		
	U pur.	U—Mo.	U—Zr.	U—Nb.
Q(kcal/at-g)...	27,5	33,0	22,0	28,2
D_0 ($cm^2.s^{-1}$)...	$1,8.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	$1,26.10^{-4}$	$1,66.10^{-4}$

On voit d'après ce tableau, que les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence correspondant à l'autodiffusion de l'uranium dans les alliages, sont très basses, et, diffèrent relativement peu de celles correspondant à l'autodiffusion dans l'uranium pur. On peut alors penser que le mécanisme de diffusion de l'uranium n'est probablement pas modifié par la présence des atomes de molybdène, de zirconium ou de niobium. Comme dans les alliages étudiés, les mécanismes de diffusion par cycles sont exclus [4], [5], il semble peu probable que de tels mécanismes interviennent dans l'autodiffusion de l'uranium dans l'uranium pur.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

[1] Y. Adda et A. Kirianenko, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744.
[2] Y. Adda et A. Kirianenko, *J. Mat. Nucl.*, 2, 1959, p. 120.
[3] G. M. Pound, W. R. Bitler et H. W. Paxton, Rapport non publié.
[4] Y. Adda, J. Philibert et M. Faraggi, *Rev. Métal.*, 54, n° 6, 1957, p. 597.
[5] Y. Adda et J. Philibert, *Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'Énergie atomique à des fins pacifiques*, 6, P/1160, 1958, p. 72 et 90.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'une déformation plastique importante accompagnée de polygonisation dans du fer de « zone fondue » soumis à une oxydation à chaud.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours de travaux effectués au laboratoire de Vitry sur la structure de l'interface fer-oxyde de fer, Sifferlen [1] avait mis en évidence par microscopie électronique une couche à cristallisation confuse dans le métal proche de l'interface. L'épaisseur perturbée était fonction de la pureté du métal et de la vitesse d'oxydation. C'est dans le but de préciser l'origine de cette couche que nous avons porté notre attention sur les contraintes imposées par l'oxyde au métal.

Du fer de zone fondue préparé au laboratoire est laminé et recuit à 950°C sous hydrogène purifié. Un laminage final de $(h_0 - h)/h_0 \times 100 = 70\ \%$ nous donne des tôles de 25/100e de millimètre d'épaisseur, dans lesquelles nous découpons nos éprouvettes. Un recuit de trois jours sous hydrogène en achève la préparation. Nous oxydons nos échantillons en les descendant rapidement dans un four vertical contenant un mélange H_2-H_2O dont le rapport des pressions partielles p_{H_2O}/p_{H_2} est égal à 2,2. L'oxyde obtenu dans les conditions de nos expériences est le protoxyde de fer. L'oxydation terminée, le mélange oxydant est évacué rapidement par un courant d'argon et le four revient à la température ambiante en 6 h environ. L'éprouvette débarrassée de son oxyde par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué est alors attaquée au picral après polissage électrolytique et examinée au microscope optique. Nous contrôlons la perfection structurale des cristaux de nos éprouvettes avant et après oxydation par la méthode de focalisation à grande distance d'une tache de Laue [2].

Nous constatons qu'après 1 h d'oxydation à 850°C les taches de Laue se sont élargies et présentent des stries caractéristiques d'une sous-structure. L'examen optique nous montre que les cristaux du métal ont subi une déformation plastique importante et se sont polygonisés. (*fig.* 1). Cette déformation plastique est particulièrement marquée au voisinage des joints de grains et semble exister dans toute la masse du métal : en effet après amincissement électrolytique jusqu'à une épaisseur de 5/100e de millimètre la plupart des cristaux de nos éprouvettes présentent encore une sous-structure, bien qu'il soit de plus en plus difficile de la révéler lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Il est à noter que les cristaux de fer sont suffisamment gros pour traverser toute la plaquette. Cette polygonisation apparaît même pour des durées d'oxydation de 15 mn. L'épaisseur de la couche d'oxyde est alors de 20 à 30 μ. Nous avons pu observer une déformation plastique identique dans la couche d'oxyde ainsi que la présence de sous-

joints dans certains grains de FeO. Cette polygonisation de l'oxyde avait déjà été signalée ([3]).

Nous constatons également qu'après oxydation les cristaux du métal voient leur orientation relative se perturber. Fréquemment, en effet, des

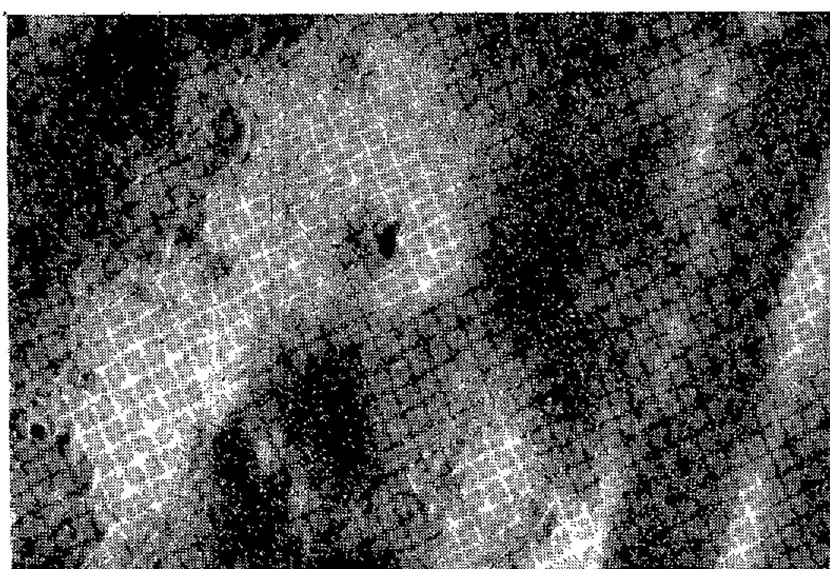


Fig. 1. — Fer de zone fondue oxydé 1 h à 800°C. Il faut noter la forte déformation au joint AB. (G × 200.)

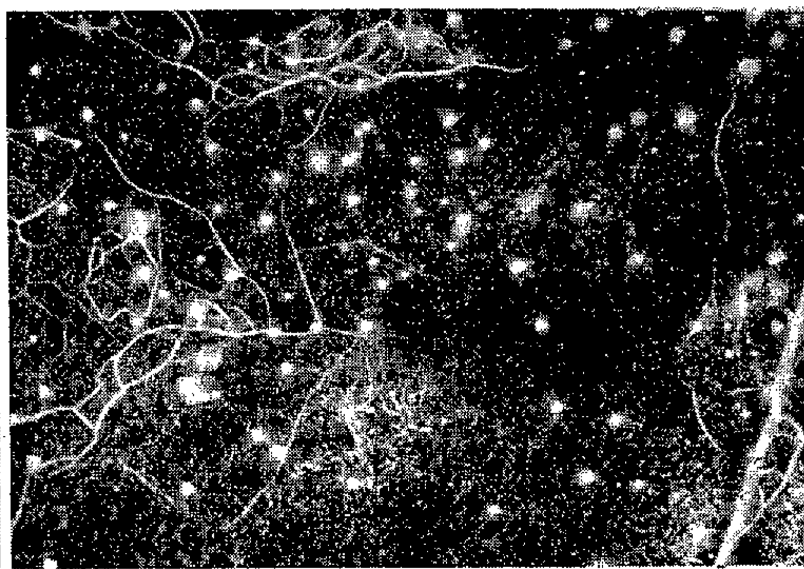


Fig. 2. — Fer de zone fondue oxydé 1 h à 800° C. Examen en fond noir. (G × 200.)

plans cristallins appartenant à des cristaux différents donnent des taches de Laue voisines sur le diagramme. Après oxydation l'écartement de ces taches, fonction de l'orientation relative des plans cristallins correspondants, varie et cela d'autant plus que la durée d'oxydation augmente (*fig.* 3).

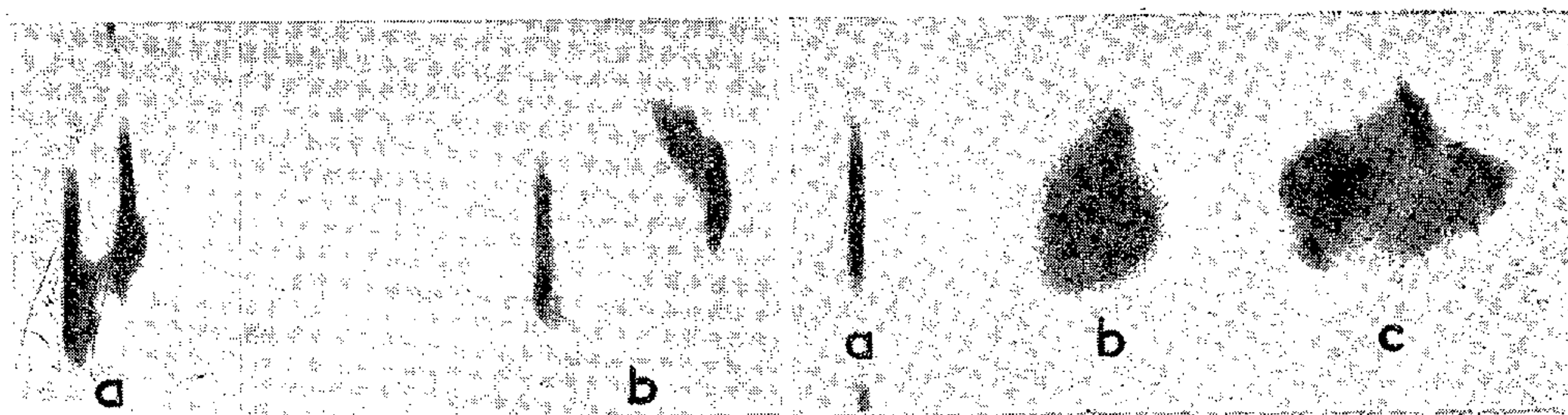


Fig. 3.
a, taches voisines avant oxydation;
b, après 10 mn d'oxydation à 850°C.

Fig. 4.
a, après 15 mn d'oxydation à 800°C;
b, après 30 mn d'oxydation à 800°C;
c, après 60 mn d'oxydation à 800°C.

Pour des durées assez longues ou des mélanges H_2-H_2O plus oxydants, cette désorientation devient visible à l'œil nu et l'éprouvette se déforme fortement. Il faut remarquer l'importance de l'épaisseur initiale du métal : plus celle-ci est grande et plus il faut une oxydation poussée pour obtenir un résultat identique. Inversement pour des éprouvettes de 5/100e de millimètre d'épaisseur, un fluage important apparaît dès les 10 premières minutes d'oxydation (*fig.* 5).

Si l'on abaisse la température à 800°C, les 15 premières minutes d'oxydation n'altèrent en aucune façon la perfection des cristaux du métal; il faut effectuer des oxydations d'une trentaine de minutes pour obtenir un élargissement notable des taches de Laue et pour observer la présence de sous-joints dans les cristaux (*fig.* 4).



Fig. 5. — Éprouvette de 5/100e de millimètre oxydée 15 mn à 850°C. Un fluage important apparaît. (G × 1,5.)

Nous pensons qu'il faut voir l'origine de ces tensions interfaciales dans la grande différence existant entre le volume moléculaire de l'oxyde et le volume atomique du métal, le rapport entre ces deux volumes atteignant ici 1,76. Il suffit alors, comme l'avait proposé Sifferlen (1) qu'il existe une légère différence des vitesses d'oxydation entre les deux faces opposées d'un cristal pour expliquer les courbures que prennent les cristaux; les contraintes s'accumulant aux joints cristallins ne peuvent alors que tendre à exagérer ce fluage. Nous nous proposons maintenant de déterminer la contribution que les contraintes interfaciales dues au refroidissement apportent à ces phénomènes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958.

(2) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(3) R. Collongues et R. Sifferlen, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 803.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la formation d'une phase δ métastable dans les alliages ferreux hyperpéritectiques.* Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude par analyse thermique de divers alliages ferreux hyperpéritectiques a montré que la solidification pouvait débuter directement par la formation de la phase γ, ou par la formation préalable de la phase δ à l'état métastable.

Une Communication précédente [1] donnait les résultats d'une étude entreprise par analyse thermique sur la solidification de fers purs et industriels. Nous présentons ici une deuxième série de résultats, relatifs à des alliages ou aciers hypo- et hyperpéritectiques.

Ces essais ont été effectués dans les conditions générales précédemment indiquées, à savoir :

— série de fusions et solidifications successives sous atmosphère d'argon purifié, d'une masse de métal d'environ 120 g, contenu dans un creuset cylindrique en alumine frittée;

— vitesse moyenne de chauffage et de refroidissement : 10 à 15°C/mn;

— tracé sur un potentiomètre enregistreur de la courbe de variation de la température de l'échantillon, mesurée à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh à 13 % Rh.

Examen de la transformation péritectique. — Cette transformation a été étudiée sur un alliage pur à 0,33 % C et sur un acier Martin mi-dur à environ 0,37 % C.

Les courbes de refroidissement de ces deux métaux présentent la même allure générale : la solidification débute, après une surfusion, très faible dans l'acier (au maximum quelques degrés) mais généralement plus importante dans l'alliage (une quinzaine de degrés en moyenne, une trentaine de degrés au maximum). La température, qui varie peu au début, baisse ensuite plus rapidement jusqu'au moment où l'on observe une remontée brutale qui peut atteindre 25°C; la solidification se poursuit alors (à température constante dans l'alliage, à température légèrement décroissante dans l'acier) avant que se manifeste le refroidissement de l'échantillon (*fig.* 1).

La remontée brusque de température observée au début de la transformation péritectique permet de penser que celle-ci se produit tout d'abord par la croissance très rapide, au sein du métal encore liquide, de cristaux γ se développant à partir de germes formés, soit dans ce liquide, soit à la surface des cristaux δ déjà présents.

Étude de la solidification d'alliages hyperpéritectiques. — Elle a porté sur les alliages suivants :

1° un alliage pur à 0,65 % C;

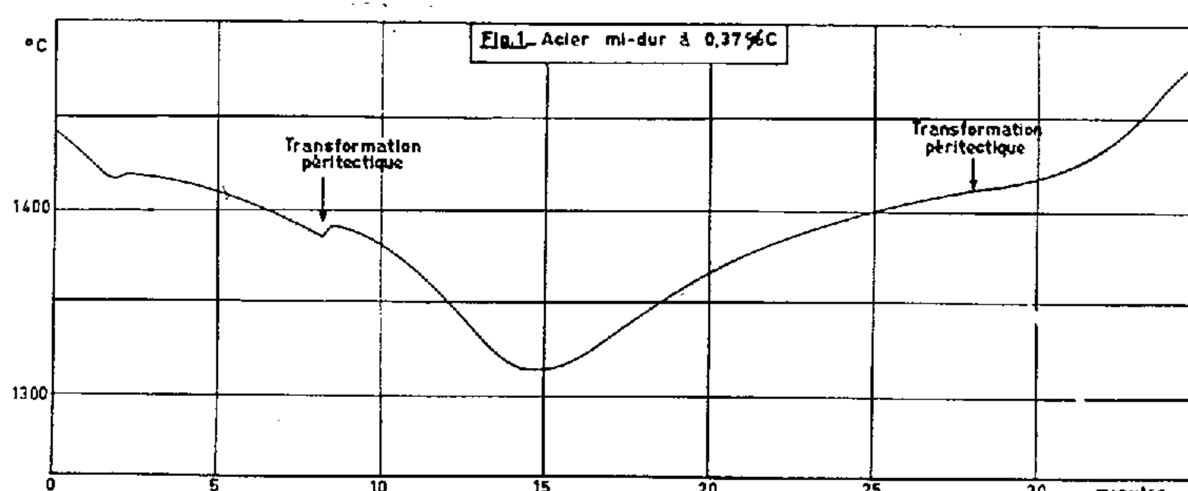
2° un acier eutectoïde;

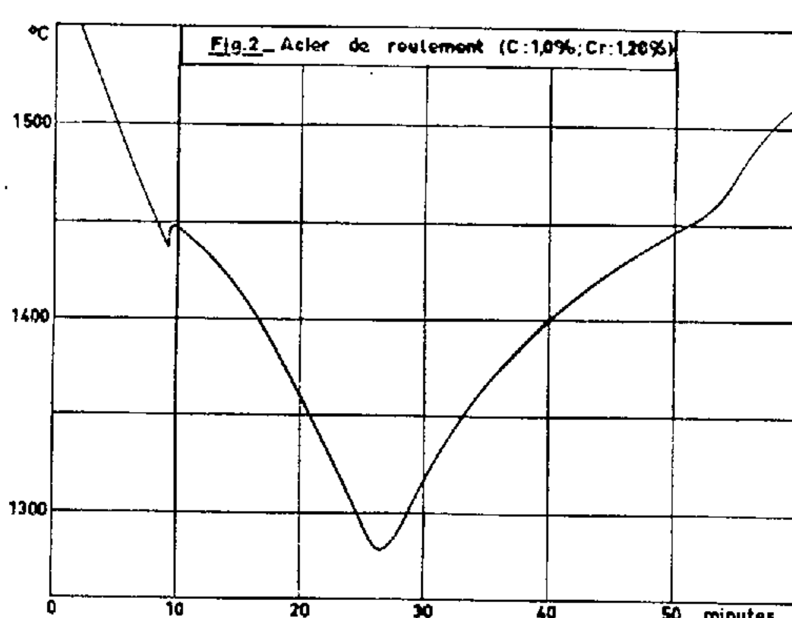
3° un acier à roulement (C : 1 %; Cr : 1,26 %);

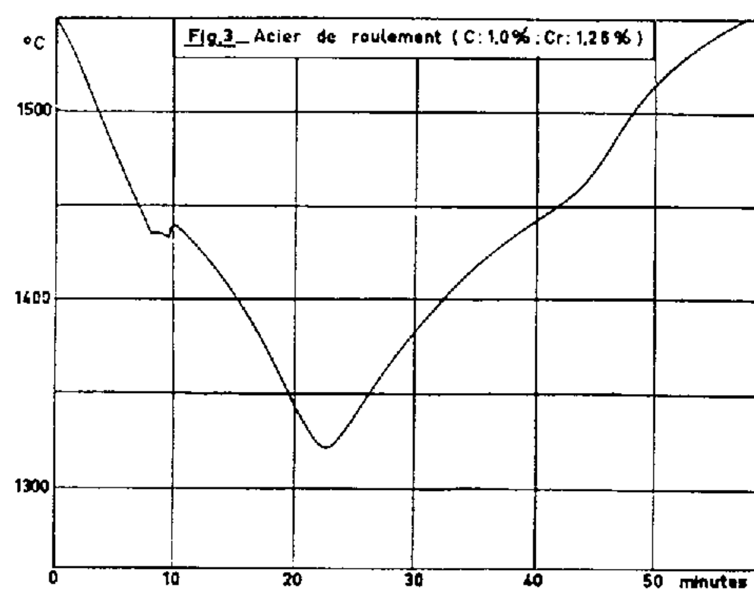
4° un acier inoxydable (Cr : 19 %; Ni : 12 %).

Avec chacun des métaux précédents, on a constaté dans la même série d'essais l'existence de deux types différents de courbes de solidification, l'apparition de l'un ou l'autre paraissant, à première vue, absolument aléatoire :

1° *Type A.* — La courbe a la forme habituelle des courbes de solidification des alliages sans points de transformation, observée sur des alliages non ferreux ([2]) ainsi que sur un acier ferritique à 3,6 % Si. La solidification débute à une température T_A, après une remontée de température (surfusion) plus ou moins importante (*fig.* 2).







2° *Type B.* — La courbe présente deux remontées de température, comme dans le cas des alliages à 0,35 % C : la solidification s'effectue donc en deux stades qu'on peut caractériser par les températures maximales T_{B_1} et T_{B_2} atteintes après chacune d'entre elles (*fig.* 3).

On constate que la valeur moyenne de T_{B_1} est toujours inférieure de quelques degrés à la valeur moyenne de T_A, mesurée sur le même alliage. La valeur de T_{B_2} présente, en général, une très grande dispersion, car le dégagement de calories lors du deuxième stade de la solidification est insuffisant pour permettre le réchauffage de l'alliage jusqu'à sa température théorique de solidification. Mais dans les quatre métaux étudiés, on a obtenu des courbes où l'on avait $T_{B_2} > T_{B_1}$ (*voir* courbe 3), ce qui n'a jamais été le cas avec les alliages à 0,35 % C.

Les courbes de fusion d'un même alliage sont toutes semblables, quel que soit le type de courbe de la solidification antérieure. On observe des

changements de pente plus ou moins progressifs, correspondant au début et à la fin de la fusion, mais aucun palier ou courbure, correspondant à la transformation péritectique au chauffage, comme on peut le voir sur les courbes de fusion de l'alliage et de l'acier à 0,35 % C.

Interprétation des résultats. — L'ensemble de ces observations montre qu'un alliage hyperpéritectique peut se solidifier en donnant directement des cristaux d'austénite; mais il peut également donner naissance à une phase δ métastable, la solidification se poursuivant ensuite en phase γ, vraisemblablement formée à partir de nouveaux germes. Ce phénomène présente des analogies avec celui qui a été récemment observé sur le gallium [3].

Les facteurs qui favorisent la formation de la phase δ métastable demeurent obscurs :

Dans l'alliage à 0,65 % C où toutes les températures de surchauffe ont été comprises entre 1 575 et 1 600°C, la phase δ métastable ne s'est pas manifestée dans les neuf premiers essais, mais est apparue dans 14 des 15 autres essais (elle n'est pas apparue au 20e essai).

Dans l'acier à roulement, la phase métastable n'est apparue dans aucun des six essais où la température de surchauffe avait été inférieure à 1 525°C, mais elle s'est manifestée dans 10 des 14 essais où la température de surchauffe avait été supérieure à 1 525°C.

Par contre, dans aucune des deux séries d'essais effectués sur l'acier inoxydable, on ne peut établir de liaison nette entre l'apparition de la phase métastable et la chronologie des essais ou la température de surchauffe.

En conclusion, l'ensemble de ces observations montre que dans les alliages ferreux hyperpéritectiques, la première phase qui se forme à partir du métal liquide peut être soit la phase γ stable, soit la phase δ métastable. Les facteurs qui favorisent la germination de l'une ou l'autre de ces deux phases demeurent encore inconnus.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

[1] A. Kohn, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 725.

[2] A. Kohn et J. Philibert, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2073.

[3] A. Defrain, *Métaux, Corrosion, Industries*, 35, n° 417, 1960, p. 175-189.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

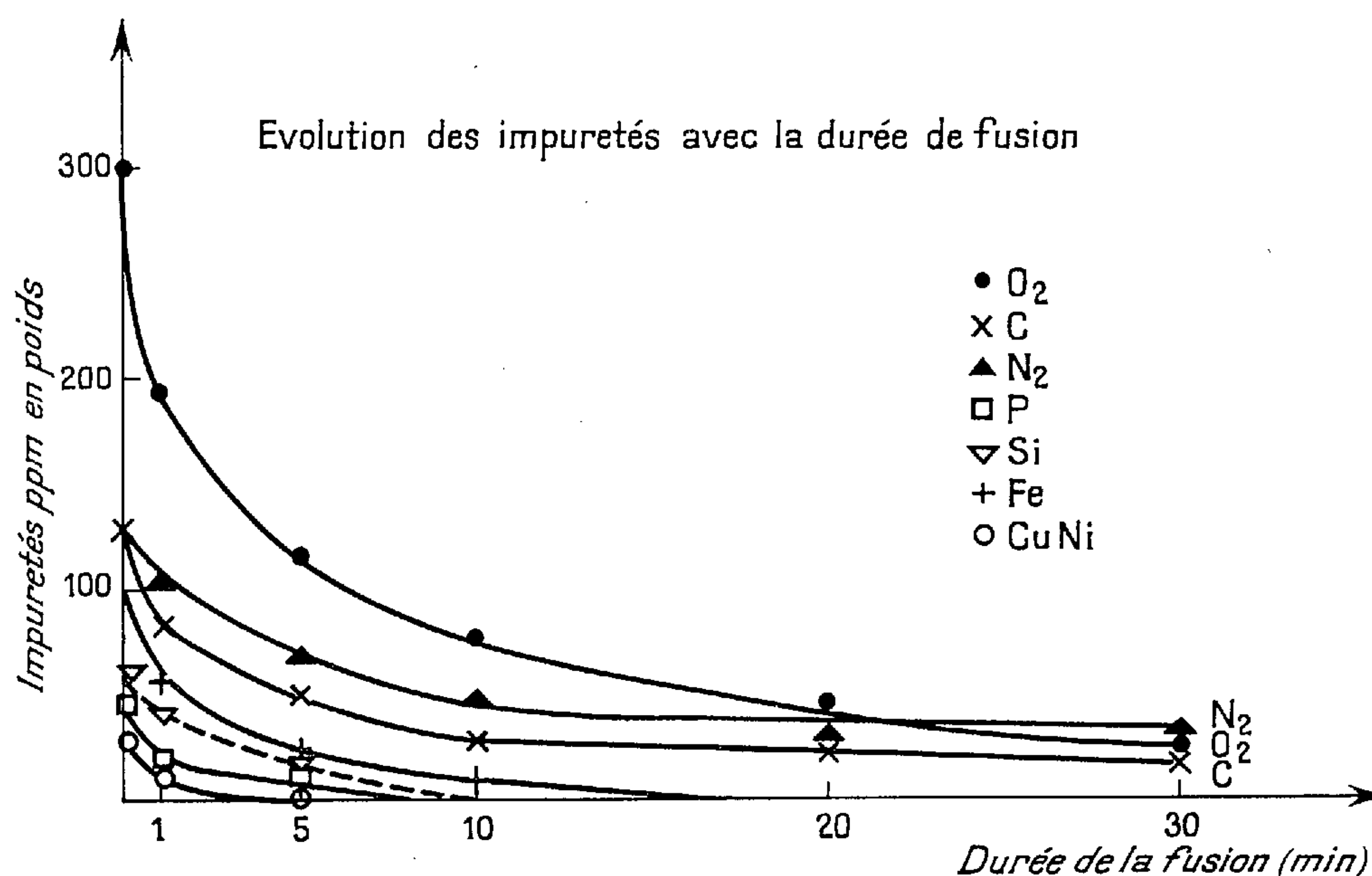
MÉTALLURGIE. — *Purification du molybdène par fusion sous bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Verot** et **Hubert Forestier**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un procédé récent de purification des métaux réfractaires est appliqué au molybdène. Les résultats montrent qu'on peut obtenir un métal à 99,99 %. L'extension de ce procédé à d'autres métaux est envisagée.

Parmi les différentes méthodes de purification des métaux réfractaires, la fusion par bombardement électronique semble être une des plus intéressantes. En effet, elle permet de fondre rapidement les métaux et de les maintenir à quelques centaines de degrés au-dessus de leur point de fusion dans une enceinte où règne un vide très poussé de 10^{-5} Torr. Les impuretés dont la tension de vapeur est supérieure à celle du molybdène à 2 700° auront donc tendance à se volatiliser. Il a été établi par England et Jones ([1]), H. R. Smith et Ch. d'A. Hunt ([2]), ([3]), ([4]) que ce procédé pouvait être appliqué à la purification du niobium.

Dans le cas du molybdène, nous avons maintenu en fusion, dans un creuset de cuivre refroidi par l'eau, un certain nombre d'échantillons durant 1, 5, 10, 15, 20 et 30 mn, à 2 700° environ. L'oxygène a été dosé par la méthode de bromuration-réduction ([5]), le carbone par conductimétrie du CO_2 après microcombustion, l'azote par micro-kjeldahl; le silicium, le phosphore et les impuretés métalliques sont dosés par colorimétrie.

Les résultats sont représentés sur le graphique ci-dessous.



Les teneurs en O_2, N_2, C, Si, P, Fe, Cu, Ni, Mn, Co sont considérablement abaissées. Le métal de départ à 99,8 % titre 99,99 % après 15 mn de maintien à l'état liquide. L'examen par micrographie optique ne permet de mettre en évidence ni précipités aux joints des grains, ni inclusions.

L'oxygène et le carbone s'éliminent simultanément, mais la perte d'oxygène est beaucoup plus rapide que la perte de carbone, donc tout l'oxygène n'est pas éliminé à l'état de CO. On constate qu'en l'absence de carbone, la fusion permet une désoxydation qui est vraisemblablement due à la volatilisation du sous-oxyde MoO, d'une manière analogue à ce qui se produit pour le niobium ([2]), ([3]). Si le métal contient plus de carbone que d'oxygène, on n'a qu'une faible décarburation mais élimination totale de l'oxygène.

L'azote est éliminé plus lentement, probablement à l'état moléculaire, par évaporation de sa solution dans le molybdène.

Le silicium, le phosphore et les impuretés métalliques sont éliminés par volatilisation; la tension de vapeur de ces éléments est en effet 10^3 à 10^8 fois celle du molybdène à 2 700°C.

En l'absence de données sur les forces de liaison dans l'état liquide, nous supposons, en nous référant aux hypothèses émises dans le cas du niobium ([2]) et du fer ([6]), que ces impuretés forment une solution idéale avec le molybdène. En appliquant la loi de Henry, nous pouvons déduire la quantité d'impuretés qui sera en équilibre avec le molybdène à 2 700°C, sous 10^{-5} mm Hg. Compte tenu des erreurs de mesure et du fait que nous négligeons les interactions entre impuretés, les résultats sont en accord avec cette première approximation.

Cette étude nous a permis d'obtenir du molybdène à 99,99 % et de mettre en évidence le départ d'un certain nombre d'impuretés ainsi que leur vitesse d'élimination, en fonction de leur concentration, comme le montrent les courbes. Nous poursuivons ce travail afin de préciser les résultats obtenus et d'étudier les propriétés du métal pur. Par le même procédé, nous étudions la purification d'une série d'autres métaux.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) P. C. ENGLAND et H. N. JONES, *J. Sc. Instr.*, 35, 1958, p. 66-68.

([2]) H. R. SMITH, CH. D'A. HUNT et CH. W. HANKS, *J. Metals*, 11, (2), 1959, p. 112-117.

([3]) H. R. SMITH, in *Proc. Soc. Vacum Metallurgy Course*, New-York, 1958, p. 221-235.

([4]) H. R. SMITH, CH. D'A. HUNT et CH. W. HANKS, *Proc.* 3 *Plansee seminar*, 1958, p. 336-349.

([5]) R. DURAND et F. NOUYRIGAT, *Rev. Soc. Met.*, n° 4, 1960, p. 347-353; R. DURAND, *Nucleus*, 1960, p. 341-347.

([6]) M. OLETTE, *Journées d'Automne de la Métallurgie*, 1959.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la séparation du magnésium et du calcium par développement par déplacement d'une résine cationique.* Note (*) de M[lles] **Berthe Charreton** et **Anne-Marie Dupont**, présentée par M. Louis Hackspill.

Une solution de nitrate ferrique déplace les ions Mg^{++} et Ca^{++} préalablement fixés sur une résine échangeuse de cations. L'introduction d'un élément séparateur tel que le cuivre permet de séparer quantitativement le magnésium du calcium. Un fractionnement intéressant de l'éluat est obtenu à vue d'œil, grâce à la coloration des ions cuivrique et ferrique.

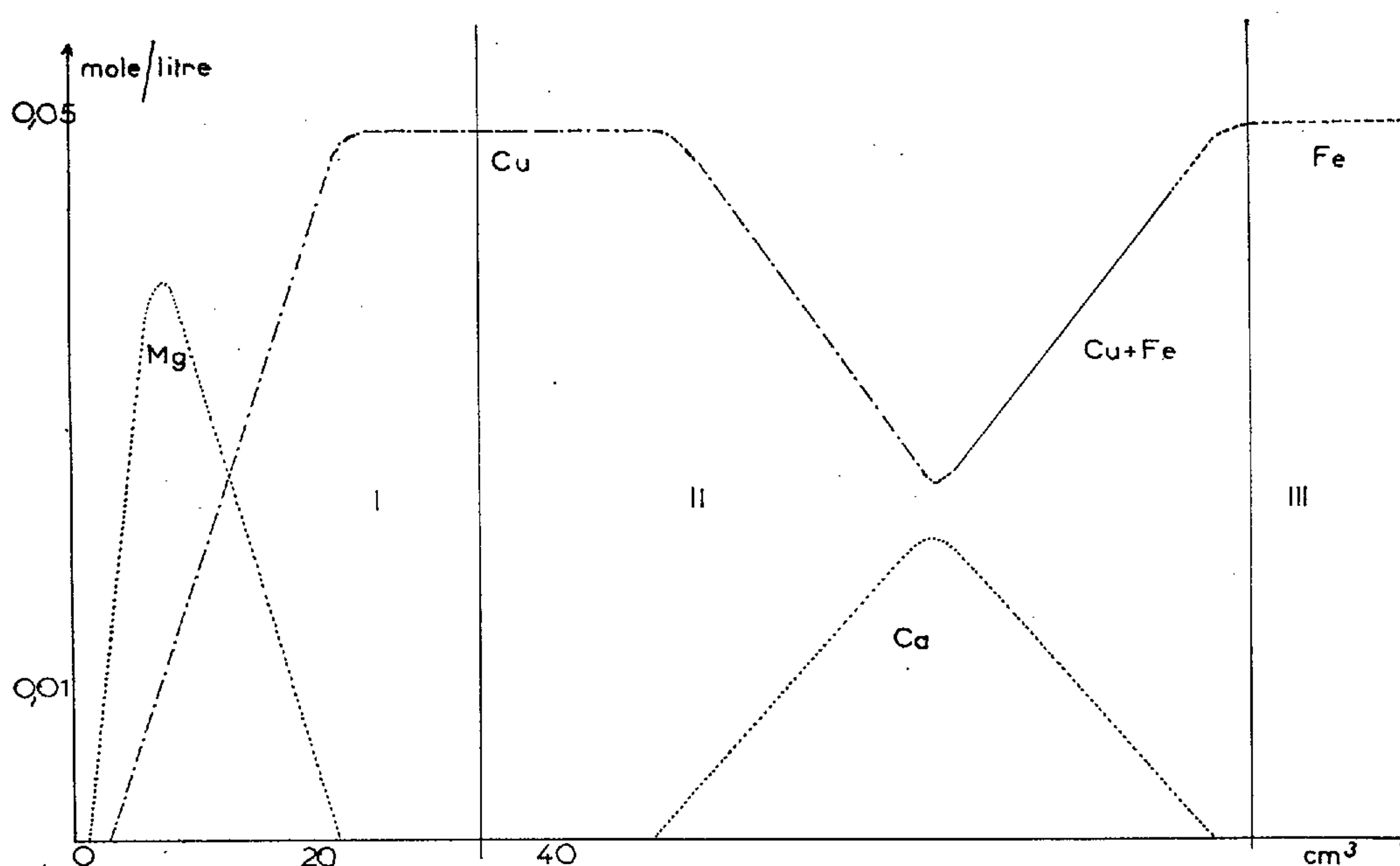
Le magnésium et le calcium sont fixés sur une colonne de résine Dowex 50, 200-400 mesh, sous forme hydrogène, à travers laquelle on fait écouler une solution d'un mélange de chlorures de ces deux éléments. L'ordre d'affinité croissante pour la résine est le suivant : H^+, Mg^{++}, Ca^{++}. La colonne est ensuite rincée à l'eau distillée, le magnésium et le calcium y sont quantitativement retenus et un dosage acidimétrique des ions H^+ déplacés de la résine peut être effectué à titre de vérification.

Il existe alors trois méthodes pour éluer les ions fixés dans la résine : l'élution simple avec de l'acide chlorhydrique par exemple ([1]); l'élution par formation de complexes. Wunsch ([2]) emploie le sel disodique de l'acide éthylène diaminotétraacétique en solution de pH 6,1 pour le magnésium et 9 pour le calcium; et enfin le développement par déplacement. Cette dernière méthode utilisée par Cornet, Coursier et Huré ([3]) pour les alcalins et par Trémillon ([4]) pour le cobalt et le nickel n'a pas été essayée, à notre connaissance, pour les alcalino-terreux. Elle nécessite l'emploi d'une solution éluante contenant un ion ayant pour la résine une affinité supérieure à celle des ions à déplacer. Nous avons choisi l'ion ferrique qui, étant trivalent, paraissait devoir convenir et présentait, en outre, plusieurs avantages : sa séparation des alcalino-terreux est facile et sa couleur permet de le suivre aussi bien dans la résine qu'en solution.

L'intérêt du développement par déplacement est la possibilité d'obtenir une élution à forte concentration. Mais on sait que, par cette méthode ([5]), il n'y a pas réellement de séparation pratique des éléments étudiés. En effet, une fois l'équilibre atteint après un parcours dans une colonne de longueur convenable, les éléments forment des bandes pures mais contiguës. Il est évidemment possible de séparer l'éluat en trois fractions : la première ne contenant que du magnésium, et la dernière que du calcium, mais la séparation n'est pas quantitative puisqu'il reste la fraction du milieu de concentration élevée en alcalino-terreux et de volume non négligeable.

Nous avons donc introduit un élément « séparateur », le cuivre, qui a une affinité pour la résine intermédiaire du magnésium et du calcium. Nous avons tracé les isothermes d'adsorption des cations Mg^{++}, Cu^{++},

Ca^{++}, Fe^{+++}. On obtient alors une meilleure précision en utilisant la résine sous forme potassium plutôt que sous forme hydrogène. Ces courbes (l'isotherme est la courbe de variation de la concentration, en équivalents par gramme de résine, de l'élément dans la phase résine en fonction de la concentration, en équivalents par litre, de l'élément en solution) sont des isothermes non linéaires et se placent dans l'ordre prévu : Mg, Cu, Ca, Fe. On peut en déduire les valeurs des constantes d'échange des éléments entre eux : 1,6 pour magnésium-calcium. La longueur de colonne nécessaire pour que les bandes de magnésium et de calcium soient pures est



donc très faible. La séparation cuivre-alcalino-terreux étant facile, il est parfaitement inutile de chercher à obtenir des bandes pures de magnésium, de cuivre et de calcium, ce qui nécessiterait une colonne plus longue.

Comme le montre la courbe d'élution ci-dessus, l'éluat peut être divisé en trois parties : la première contenant la totalité du magnésium mélangé à du cuivre, la deuxième la totalité du calcium mélangé à du cuivre et à du fer et la troisième du fer seul.

Cette courbe se rapporte à l'expérience suivante : 70 ml de solution contenant 0,5 mmole de chlorure de magnésium, 0,5 mmole de chlorure de calcium et 2,5 mmoles de chlorure de cuivre s'écoule à la vitesse de 6 cm^3 à l'heure à travers une colonne de résine de longueur 26 cm et de capacité totale 40 méquiv. On constate que le mélange magnésium-cuivre-calcium occupe une bande de résine de longueur 4,7 cm alors que l'on peut prévoir un minimum de $(7/40) \times 26 = 4{,}55$ cm. L'élution est faite avec une solution de nitrate ferrique 0,05 M à la vitesse de 10 ml à l'heure. On élimine la

première fraction d'éluat de volume $(40 - 7)/(0,05 \times 3) = 220$ ml qui ne contient que le cation H^+. On emploie ensuite un collecteur de fractions qui sépare l'éluat en fractions de 2 ml et il faut poursuivre l'élution jusqu'à ce que la concentration du fer à la sortie de la colonne soit la même qu'à l'entrée.

La courbe d'élution est obtenue en portant en abscisse le volume d'éluat et en ordonnée la concentration de chaque élément dans les fractions successives. Nous avons tracé cette courbe à partir de l'apparition du magnésium qui se produit dès la diminution de la concentration des ions H^+ préalablement constante et égale à $0,05 \times 3$ mole/l. La récupération du magnésium et du calcium est totale, on peut le vérifier en mesurant les aires de leurs courbes d'élution. La séparation magnésium-calcium est évidente puisqu'il y a une zone de concentration nulle en alcalino-terreux entre ces deux courbes. Le magnésium est totalement élué en 20 ml et le calcium en 46 ml. On obtiendrait une élution plus rapide en augmentant la concentration de la solution ferrique.

La coloration des ions cuivrique et ferrique permet à vue d'œil de diviser l'éluat en ses deux parties intéressantes. On repère le début de la première partie lorsque la tête de la bande de résine ferrique arrive à 4,7 cm du bas de la colonne, la fin a lieu quand la coloration bleue de l'éluat atteint son maximum. De même, la fin de la deuxième partie s'observe facilement lorsque l'éluat a la même coloration jaune que la solution ferrique initiale.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) D. N. Campbell et C. T. Kenner, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 560.
(2) L. Wunsch, *Chem. listy*, 51, 1957, p. 376.
(3) C. Cornet, J. Coursier et J. Huré, *Anal. Chim. Acta*, 19, 1958, p. 259.
(4) B. Trémillon, *Thèse*, Paris, 1959.
(5) A. Tiselius et L. Hagdahl, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 394.

(*Laboratoire du P. C. B.*, IV,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyiodure d'aluminium* AlOI *et le thioiodure* AlSI. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller**, **Jean Rouxel**, **Jean David** et M[lle] **Annie Colin**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxyiodure d'aluminium AlOI est préparé à 250°C par action prolongée en tube scellé de l'anhydride arsénieux sur l'iodure d'aluminium. Le composé obtenu est orthorhombique ($a = 6{,}8_6$ Å; $b = 11{,}0_3$ Å; $c = 4{,}9_2$ Å), il cristallise selon un réseau à couches parallèles. Le thioiodure AlSI s'obtient cristallisé, par interaction du sulfure et de l'iodure à 290°C. La dégradation thermique de AlOI conduit à l'alumine par l'intermédiaire des phases Al_3O_4I et Al_5O_7I, celle de AlSI mène directement au sulfure. L'action de l'oxygène, de la vapeur d'eau et du chlore est étudiée. L'ammoniac transforme AlOI en oxyamidure $AlONH_2$ et AlSI en thioamidure $AlSNH_2, 2NH_3$; la monométhylamine donne les composés méthylés correspondants.

Dans des publications antérieures (1), (2), deux d'entre nous signalent la formation d'un oxychlorure AlOCl et d'un oxybromure AlOBr par action de l'anhydride arsénieux sur l'halogénure correspondant. D'une manière analogue nous avons obtenu un oxyiodure AlOI par action en tube scellé à 250°C de As_2O_3 sur l'iodure d'aluminium :



$$As_2O_3 + 3\,AlI_3 = 3\,AlOI + 2\,AsI_3.$$

Le rendement est limité par la formation parasite d'alumine, il augmente toutefois en présence d'un excès de AlI_3, mais sans dépasser une valeur de 85 % qui correspond à l'établissement d'une tension de vapeur saturante en AlI_3. La réaction est terminée après deux semaines de chauffe. L'excès de AlI_3 et AsI_3 formé sont éliminés par 48 h de sublimation sous vide à 200°C.

Le spectre Debye-Scherrer du produit obtenu indique la présence, à côté d'une faible quantité de $Al_2O_3\gamma$ d'une phase nouvelle dont les raies peuvent être indexées par référence à AlOCl et AlOBr et dont la composition analytique répond effectivement à la formule AlOI :

d(Å)......	5,94	3,73	3,43	2,89	2,46	2,09	1,99	1,88
$\frac{I}{I_0}$..........	f	F	F	tf	f	tf	tf	tf
hkl........	110	111	200	220	002	320	202	222

L'oxyiodure AlOI appartient à un système orthorhombique. Ses paramètres sont : $a = 6{,}8_6$ Å; $b = 11{,}0_3$ Å; $c = 4{,}9_2$ Å. Isotypique de AlOCl et AlOBr, AlOI cristallise selon un réseau à couches parallèles contenant des chaînes formées alternativement d'atomes d'aluminium et d'oxygène, et d'atomes d'iode. Chaque atome d'aluminium est au centre d'une bipyramide quadrangulaire dont deux iode occupent les sommets les plus éloignés et quatre oxygène les plus rapprochés.

J. Heubel signale la formation d'un thioiodure d'aluminium amorphe AlSI par action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure d'aluminium, soit par voie

sèche à 160°C, soit dans le sulfure de carbone à l'ébullition [3]. Par référence à la préparation antérieure d'un thiochlorure AlSCl [4] et d'un thiobromure inédit AlSBr, nous obtenons AlSI cristallisé par action de l'iodure sur le sulfure d'aluminium :



$$Al_2S_3 + AlI_3 = 3\,AlSI.$$

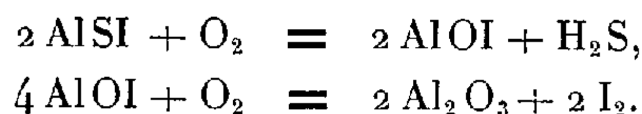
La réaction est effectuée en tube scellé à 290°C avec 20 % d'iodure en excès. Elle est totale après trois semaines de chauffe.

Le spectre de diffraction X est celui d'un composé isotypique de AlSCl et AlSBr.

d(Å)	9,40	6,54	4,70	4,03	3,86	3,51
$\frac{I}{I_0}$	f	f	TF	m	m	f
d(Å)	3,30	3,22	3,06	2,94	2,56	2,26
$\frac{I}{I_0}$	f	f	m	F	m	m
d(Å)	1,92	1,88	1,84	1,81	1,59	
$\frac{I}{I_0}$	f	m	f	F	f	

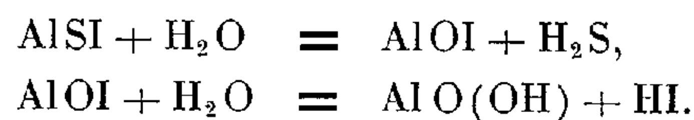
AlOI et AlSI se présentent sous forme de poudres blanches très hygroscopiques, insolubles dans l'éther, l'acétone, le benzène, le dioxanne, le tétrahydrofuranne et le sulfure de carbone.

L'oxygène, sous pression d'une atmosphère, réagit avec AlSI à 75°C pour donner AlOI, qui se transforme à son tour en $Al_2O_3\gamma$:



$$2\,AlSI + O_2 = 2\,AlOI + H_2S,$$
$$4\,AlOI + O_2 = 2\,Al_2O_3 + 2\,I_2.$$

Sous pression réduite, à 20°C, la vapeur d'eau transforme également AlSI en AlOI, qui s'hydrolyse alors avec formation de boehmite et de gaz iodhydrique :



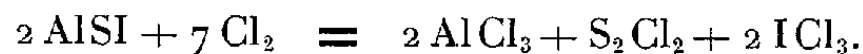
$$AlSI + H_2O = AlOI + H_2S,$$
$$AlOI + H_2O = AlO(OH) + HI.$$

A 20°C, le chlore se substitue à l'iode dans AlOI avec formation secondaire d'halogène mixte ICl_3 :



$$2\,AlOI + 4\,Cl_2 = 2\,AlOCl + 2\,ICl_3.$$

Utilisé dans les mêmes conditions sur AlSI, le chlore entraîne, par contre, une rupture de la liaison Al—S, plus fragile que Al—O :



$$2\,AlSI + 7\,Cl_2 = 2\,AlCl_3 + S_2Cl_2 + 2\,ICl_3.$$

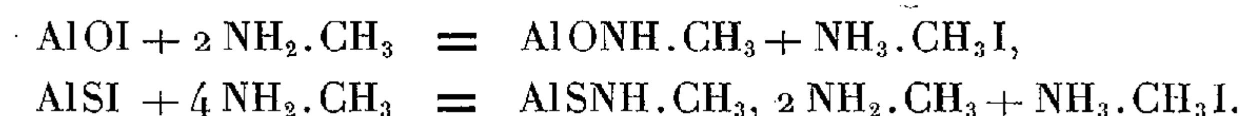
A 20°C et sous pression d'une atmosphère, l'ammoniac réagit avec AlOI et AlSI, à raison de 2 moles NH_3 par groupement AlOI et de 4 moles NH_3 par groupement AlSI. Ces réactions sont analogues à celles que nous avons

signalées pour les autres oxyhalogénures et thiohalogénures d'aluminium ([2]), ([4]). Elles conduisent à la formation de sels d'ammonium ainsi que d'oxyamidure dans un cas et de thioamidure dans l'autre :



$$AlOI + 2\,NH_3 = AlONH_2 + NH_4I,$$
$$AlSI + 4\,NH_3 = AlSNH_2,\ 2\,NH_3 + NH_4I.$$

Dans les mêmes conditions, la monométhylamine donne les dérivés méthylés correspondants :



$$AlOI + 2\,NH_2.CH_3 = AlONH.CH_3 + NH_3.CH_3I,$$
$$AlSI + 4\,NH_2.CH_3 = AlSNH.CH_3,\ 2\,NH_2.CH_3 + NH_3.CH_3I.$$

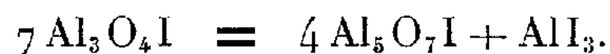
Une comparaison entre les vitesses des réactions précédentes et les vitesses correspondantes pour AlOCl, AlOBr, AlSCl, AlSBr montre que, pour une même classe de composés, l'halogène est d'autant plus mobile qu'il est plus lourd.

La dégradation thermique de AlOI débute à 280°C. Elle se traduit par un départ d'iodure AlI_3 avec formation de l'oxyiodure Al_3O_4I, stable jusqu'à 480°C :



$$4\,AlOI = Al_3O_4I + AlI_3.$$

Au-delà de 480°C, Al_3O_4I se dissocie à son tour pour donner une phase Al_5O_7I :



$$7\,Al_3O_4I = 4\,Al_5O_7I + AlI_3.$$

Al_5O_7I se décompose dès 540°C en formant $Al_2O_3\gamma$:



$$3\,Al_5O_7I = 7\,Al_2O_3 + AlI_3.$$

La décomposition thermique du thioiodure se fait au-delà de 300°C, mais sans intermédiaire :



$$3\,AlSI = Al_2S_3 + AlI_3.$$

AlOI et AlSI constituent avec les oxyhalogénures et les thiohalogénures antérieurement étudiés, deux classes de composés originaux aux propriétés cohérentes et aux implications multiples.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 810.
([2]) P. HAGENMULLER, J. ROUXEL et B. LE NEINDRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 282.
([3]) J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2950.
([4]) P. HAGENMULLER et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1859.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une transition continue entre la structure fluorine et la structure type* Tl_2O_3 *dans les systèmes zircone-oxyde de terre rare.* Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba**, Mlle **Francine Queyroux** et M. **Robert Collongues**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une publication précédente nous avons étudié le mode de formation à partir de la zircone quadratique des solutions solides cubiques de type fluorine zircone-oxyde de terre rare ZrO_2-M_2O_3 (1).

Dans cette Note, nous nous proposons de décrire l'évolution de la structure de cette solution solide cubique en fonction de la teneur en oxyde de terre rare. Nous montrons que, dans plusieurs systèmes ZrO_2-M_2O_3, on observe à haute température une transition *continue* entre la structure type fluorine et la structure type Tl_2O_3, lorsque la teneur en oxyde de terre rare augmente.

Nous avons étudié les systèmes ZrO_2-Gd_2O_3, ZrO_2-Dy_2O_3 et ZrO_2-Yb_2O_3.

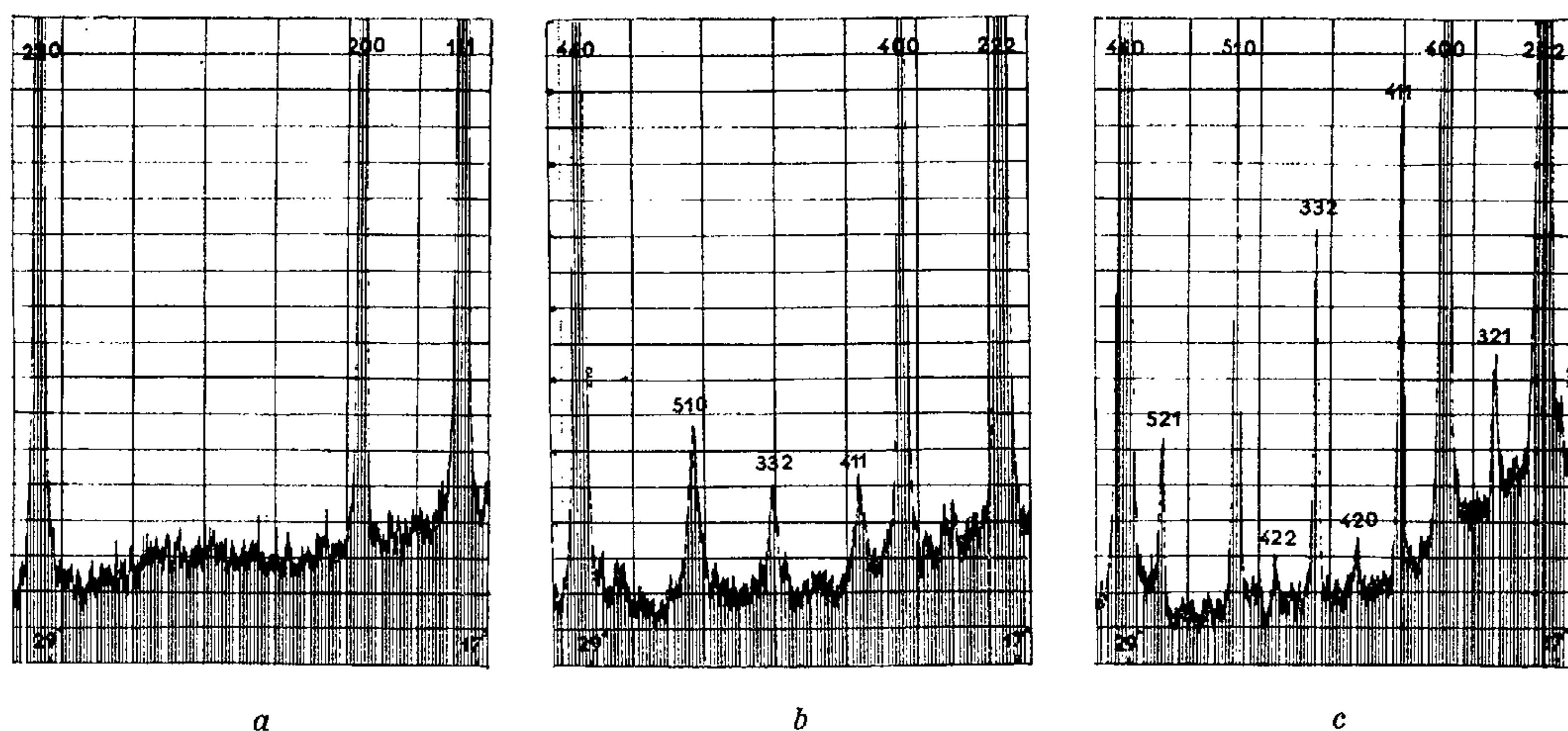


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique λ K_α Co des solutions solides ZrO_2-Y_2bO_3.

a. 40 % moles Yb_2O_3 : structure fluorine;
b. 52 % moles Yb_2O_3 : apparition de raies supplémentaires;
c. 70 % moles Yb_2O_3 : structure type Tl_2O_3.

Nous préparons par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe une série de solutions solides ZrO_2-M_2O_3 contenant de 20 à 75 moles % d'oxyde M_2O_3. Les produits obtenus sont chauffés au-dessus de 2 000°C au four à images et trempés à l'eau.

Le diagramme de Debye-Scherrer des échantillons contenant moins de 50 % moles d'oxyde M_2O_3 présente seulement les interférences d'une phase cubique de type fluorine (*fig.* 1 *a*). Le paramètre cristallin de cette phase augmente régulièrement avec la teneur en oxyde de terre rare (*fig.* 2).

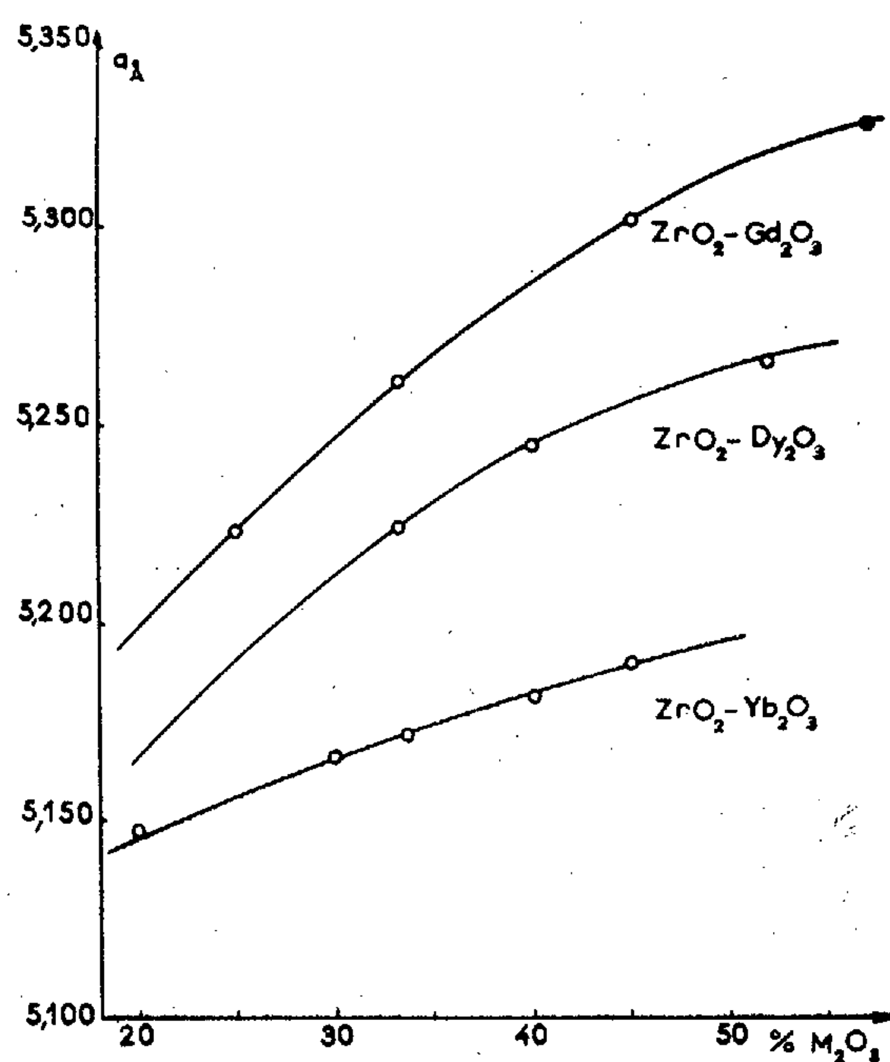


Fig. 2. — Variation du paramètre a des solutions solides de type fluorine ZrO_2-M_2O_3.

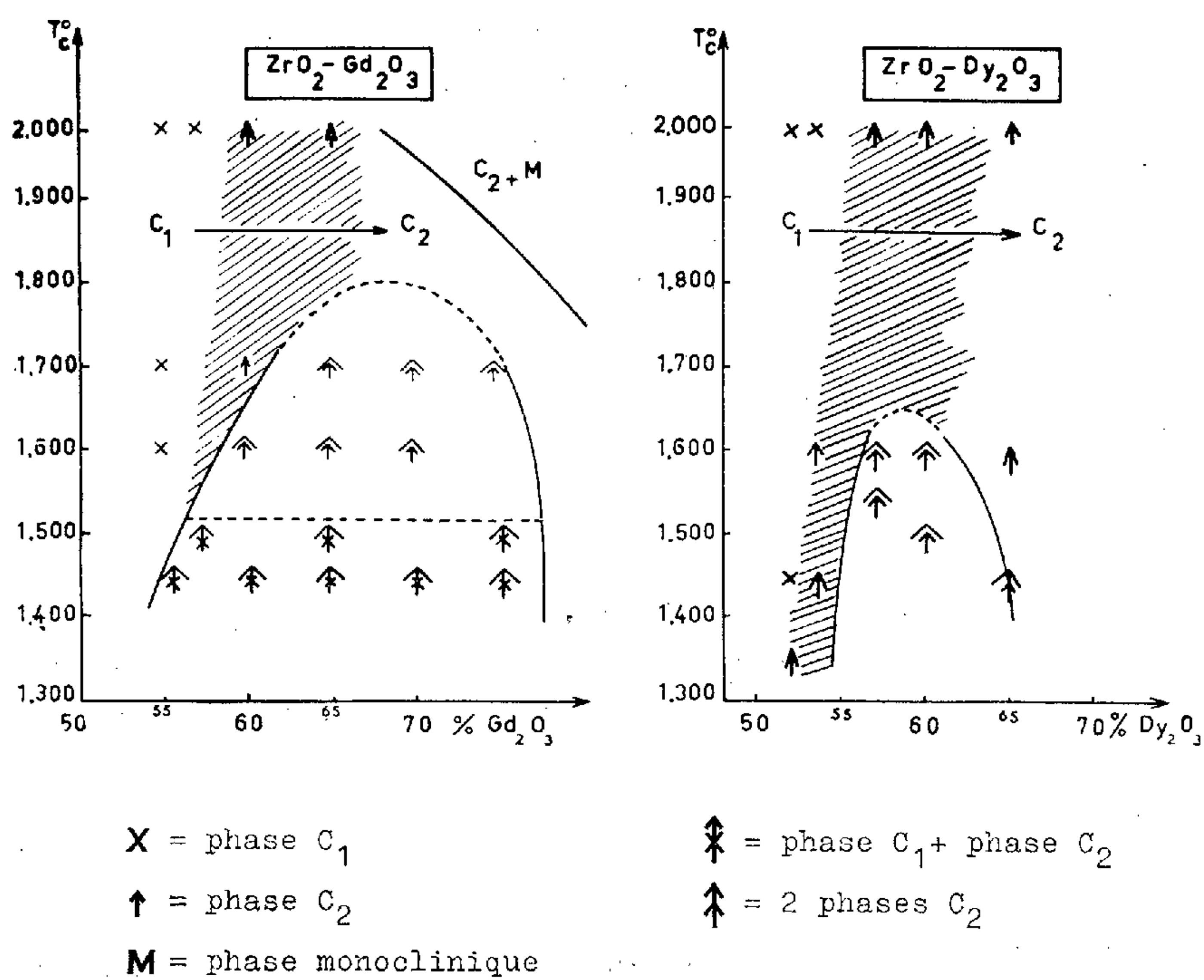


Fig. 3. — Transition structure fluorine (C_1)-structure Tl_2O_3 (C_2). dans les diagrammes d'équilibre ZrO_2-Gd_2O_3 et ZrO_2-Dy_2O_3.

On notera la transition continue ////////////// à haute température et l'existence du domaine biphasé à basse température.

Pour des teneurs supérieures en oxyde de terre rare on observe l'apparition sur le diagramme, d'un certain nombre de raies diffuses de faible intensité (*fig.* 1 *b*). Les équidistances de ces nouvelles interférences correspondent à celles d'un réseau cubique centré d'arête double de l'arête de la maille de type fluorine. A mesure que la teneur en oxyde de terre rare augmente, les raies supplémentaires s'affinent et leur intensité augmente (*fig.* 1 *c*). Pour une teneur suffisante en oxyde M_2O_3 on obtient le diagramme de Debye-Scherrer type de la structure Tl_2O_3.

L'apparition des raies supplémentaires caractéristiques de cette structure se produit pour des teneurs en oxyde de terre rare d'autant plus faibles que le numéro atomique de l'élément trivalent est plus élevé : 60 % moles Gd_2O_3; 57 % moles Dy_2O_3; 52 % moles Yb_2O_3.

Cette teneur limite est plus faible à plus basse température. Par exemple, dans le système ZrO_2-Dy_2O_3, la transition structure fluorine-structure Tl_2O_3 s'effectue à 1600° pour un échantillon contenant 53,5% moles Dy_2O_3.

A plus basse température on n'observe plus l'évolution continue de la structure. Il apparaît un domaine biphasé dont l'étendue est d'autant plus importante que le rayon ionique de l'élément des terres rares est plus élevé. Dans le système ZrO_2-Gd_2O_3 ce domaine s'étend à 1500°C de 56 à 77 moles % Gd_2O_3 et cesse vers 1800°C. Dans le système ZrO_2-Dy_2O_3 il s'étend à 1450° de 55 à 65 moles Dy_2O_3 (*fig.* 3). Dans le système ZrO_2-Yb_2O_3 on n'observe pas la formation de ce domaine biphasé.

Il convient de remarquer que la structure type Tl_2O_3 dérive simplement de la structure type fluorine. On sait que la solution solide cubique type fluorine ZrO_2-M_2O_3 se forme par un mécanisme de substitution des cations M^{3+} et Zr^{4+} avec création de lacunes dans le réseau des anions. Pour une certaine teneur en oxyde M_2O_3, les lacunes adoptent une répartition ordonnée; l'établissement de l'ordre entraîne un déplacement des cations de leurs positions idéales dans la structure fluorine; il en résulte l'apparition d'un certain nombre de raies supplémentaires correspondant à une nouvelle structure.

Une transition du même type a été mise en évidence dans les systèmes CeO_2-M_2O_3 où M = Nd, Sm, Eu, Gd ([2]).

Au cours du refroidissement la solution solide continue mise en évidence à haute température subit pour des valeurs remarquables de la composition des transformations conduisant à des phases nouvelles. Leur étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. Lefèvre, R. Collongues et M. Perez y Jorba, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2329.

([2]) M. Bruno, *Ricerca Sc.*, 28, 1958, p. 1168-1173.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique des alcoylgermanes insaturés.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles**, **Michel Lesbre** et **Dao Huy-Giao**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique d'une liaison carbone-carbone éthylénique ou acétylénique est perturbée par la présence d'un atome de germanium. La difficulté d'hydrogénation croît avec la proximité de l'atome métallique. L'hydrogénation partielle des alcoylgermanes α-acétyléniques vrais et β-acétyléniques est possible en utilisant un catalyseur approprié.

La présence d'un atome de germanium dans une chaîne aliphatique insaturée modifie considérablement les propriétés chimiques de cette chaîne; la position de la liaison insaturée carbone-carbone par rapport à l'atome métallique joue un rôle prépondérant [1], [2].

Nous avons effectué l'hydrogénation catalytique de différents types d'alcoylgermanes éthyléniques et acétyléniques :

(I)	$(C_2H_5)_3Ge{-}CH{=}CH_2$,	(VI)	$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$,
(II)	$(C_4H_9)_3Ge{-}CH{=}CH_2$,	(VII)	$(C_4H_9)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}C_3H_7$,
(III)	$(C_4H_9)_3Ge{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$,	(VIII)	$(C_4H_9)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}Ge(C_2H_5)_3$,
(IV)	$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}CH$,	(IX)	$(C_2H_5)_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$,
(V)	$(C_2H_5)_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$,	(X)	$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$.

Dans une première série d'essais nous avons comparé les vitesses d'hydrogénation de composés de structure analogue (dérivés renfermant une seule liaison insaturée en bout de chaîne) mais dans lesquels l'atome de germanium se trouvait soit en α, soit en β de la liaison à hydrogéner.

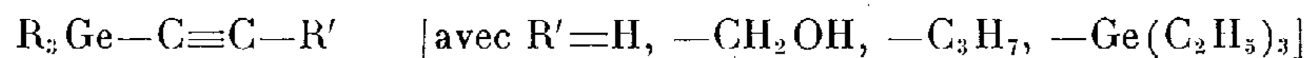
Ces hydrogénations ont été conduites dans des conditions expérimentales identiques :

catalyseur : nickel de Raney (1,8 g);
dérivé à hydrogéner : 0,02 mole;
solvant : 100 ml d'éther sec;
température : 20°C. + 1°;
pression atmosphérique.

La figure 1 qui indique le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, montre de façon très nette le premier résultat : l'hydrogénation d'une liaison insaturée carbone-carbone est plus lente lorsque cette liaison est située en position α par rapport à un atome de germanium que lorsqu'elle est située en position β.

Nous avons ensuite comparé les dérivés (I) et (II) pour déterminer l'influence des chaînes aliphatiques saturées liées au germanium. Les courbes (I) et (II) (*fig.* 1) étant pratiquement confondues, il semble que la condensation en carbone de ces chaînes (du moins pour des chaînes aliphatiques droites) n'a que peu ou pas d'effet sur la vitesse d'hydrogénation.

Dans une troisième série d'essais nous avons effectué l'hydrogénation de composés du type



$R_3Ge—C \equiv C—R'$ [avec $R' = H$, $—CH_2OH$, $—C_3H_7$, $—Ge(C_2H_5)_3$]

La figure 2 traduit les résultats obtenus pour les différentes valeurs de R′.

Les dérivés (I), (II), (III), (IV) et (V) ont pu être complètement hydrogénés dans ces conditions. Même après plusieurs heures, la saturation des composés (VI), (VII) et (VIII) n'est pas totale; les dérivés obtenus renferment encore une fraction notable de dérivé insaturé (bandes caractéristiques dans le spectre infrarouge).

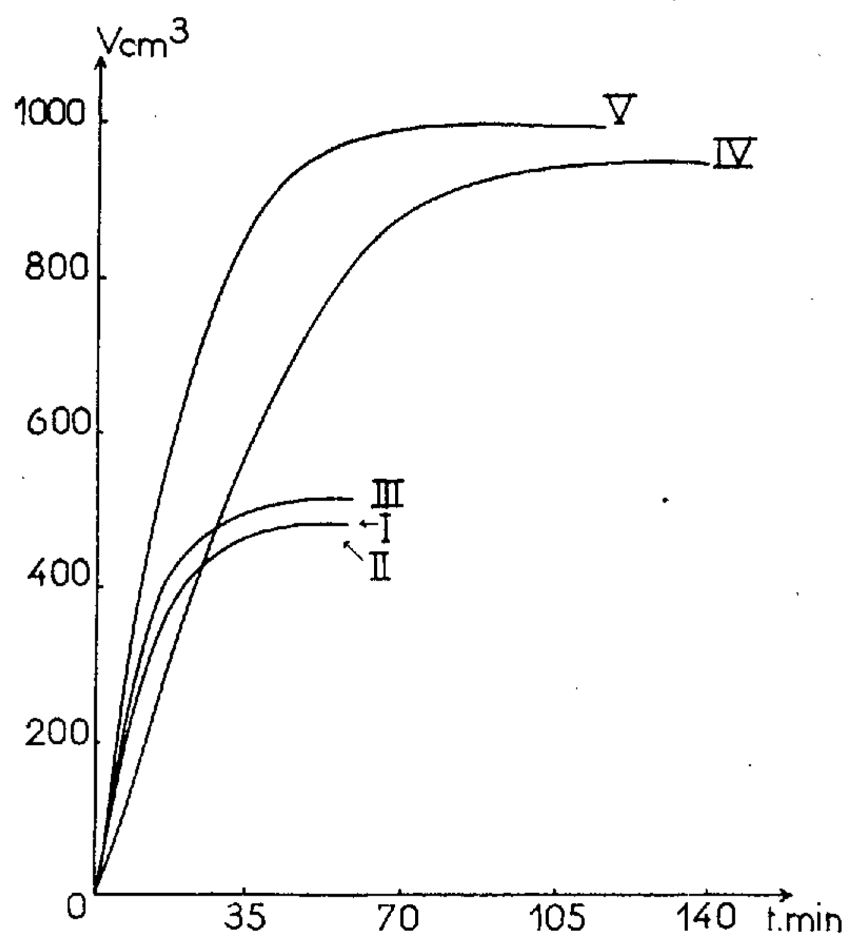


Fig. 1.

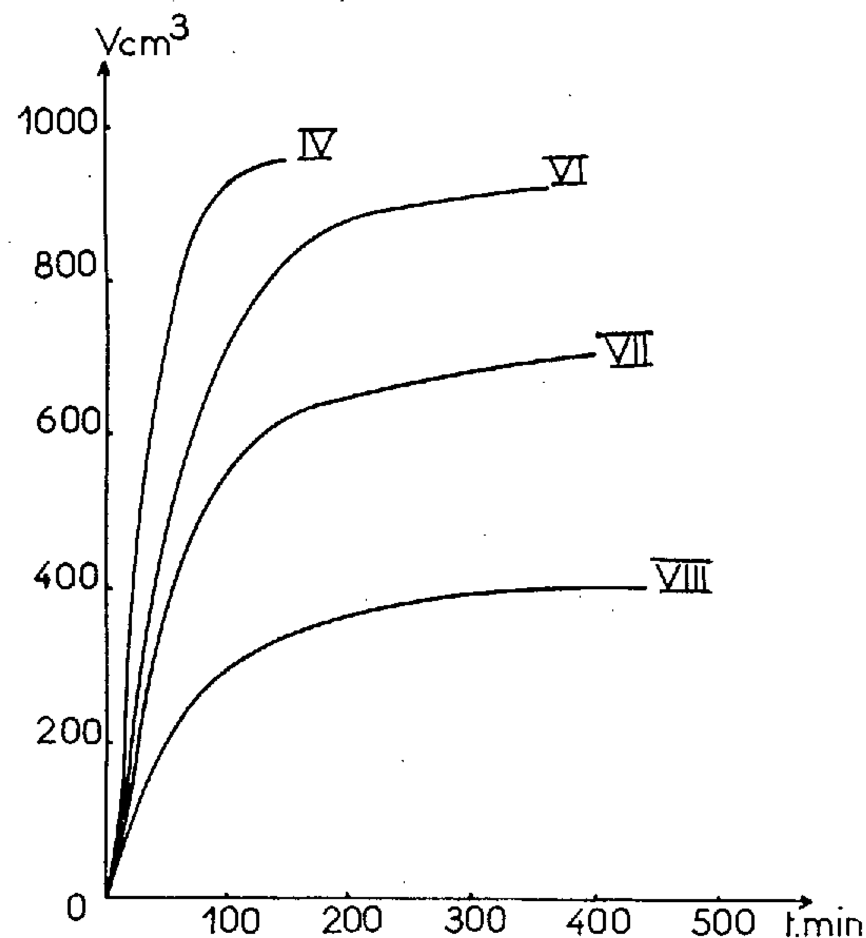


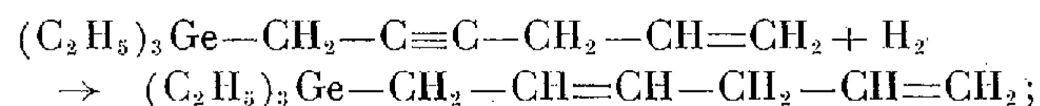
Fig. 2.

Le triéthylgermyl-3 propanol-1, $(C_2H_5)_3Ge—CH_2—CH_2—CH_2OH$, a pu être obtenu par hydrogénation du composé (VI) sous pression et à chaud (p : 120 kg/cm²; t : 130°) dans l'hexane : $É_{0,9}$ 85°; n_{20}^{D} 1,4681; d_4^{20} 1,0698; RM_D, calculé 57,0; trouvé 56,9.

Analyse : $C_9H_{22}OGe$, calculé %, H 10,13; Ge 33,07; trouvé %, H 10,18; Ge 32,83.

Hydrogénation partielle. — Nous avons essayé sans succès la semi-hydrogénation des composés (IV), (V), (VI), (VII) et (VIII) au moyen du nickel de Raney. En utilisant par contre un catalyseur au palladium désactivé (catalyseur de Lindlar) ([3]), nous avons pu réaliser l'hydrogénation partielle de la triple liaison des composés (IV), (V) et (IX). Ici encore, la vitesse d'hydrogénation du dérivé β-acétylénique (V) est bien supérieure à celle du dérivé α-acétylénique (IV). La semi-hydrogénation

du composé (IX) conduit au triéthylgermyl-6 hexadiène-1.4 pur, la double liaison 1.2 étant respectée :



$$(C_2H_5)_3Ge-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2+H_2$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3Ge-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2;$$

$\acute{E}_{10}$ 105°; n_{20}^{D} 1,4771; d_4^{20} 0,9901; RM_D, calculé 68,5; trouvé 68,7.

Analyse : $C_{12}H_{24}Ge$, calculé %, C 59,82; H 10,04; Ge 30,13; trouvé %, C 60,05; H 10,04; Ge 30,08.

Enfin, l'hydrogénation partielle du dérivé (X) porte de préférence sur la triple liaison la plus éloignée du germanium; la bande d'absorption caractéristique de la liaison —C≡C— située en γ du germanium disparaît presque entièrement, alors que la bande caractéristique de la triple liaison située en α n'est que faiblement modifiée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. Mazerolles et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2018.
(2) P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 856.
(3) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 446.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le bromo-3 butène-3 nitrile et quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Roger Vessière** et **François Théron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mode d'obtention et propriétés physiques de quatre composés nouveaux dans la série β-bromovinylacétique qui, à ce jour, n'avait fait l'objet d'aucune étude.

A. *Le bromo-3 butène-3 nitrile* est accessible à partir du dibromo-2.3 propène-1. La méthode est celle de Kurtz et Schwartz (1) utilisée avec succès pour la préparation de composés analogues en série chlorée (2).

Un ballon Keller de 2 500 ml, dans lequel plonge un thermomètre et un couple d'électrodes, dont une de verre, reliées à un phmètre, est muni d'un réfrigérant ascendant et de deux ampoules à robinet. Le liquide réactionnel, maintenu à la température désirée par une plaque chauffante, est brassé par un agitateur magnétique.

On introduit dans le ballon 1000 ml d'une solution de NaCl saturée, 6,5 g de CuCN et un peu de poudre de cuivre. On porte à 95°C.

On acidifie par 6,5 ml de HBr (azéotrope), puis on ajoute une solution de NaCN (53 g dans 160 ml d'eau) jusqu'à amener le pH à la valeur 2,8.

On ajoute d'un coup 200 g (1 mole) de dibromo-2.3 propène-1. On ajuste le chauffage de façon à obtenir pendant toute la durée de la réaction un léger reflux au réfrigérant. Le pH diminue indiquant le déclenchement de la substitution. On ajoute alors la solution de cyanure de façon à maintenir constamment le pH dans l'intervalle 2,5-2,8. Lorsque tout le cyanure a été consommé, ce qui demande environ 8 h à ce pH, on maintient chauffage et agitation pendant 1 h encore et l'on abandonne au refroidissement. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

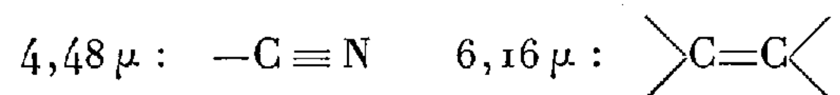
Après cinq tours de rectification, on isole un produit qui présente les constantes physiques suivantes : $\acute{E}_{17}$ 62-63°C; n_D^{21} 1,4858; d_4^{21} 1,5268.

Analyse : C_4H_4BrN, calculé %, Br 54,74; N 9,59; trouvé %, Br 54,85; N 9,42.

R. M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79; mes. : 27,63.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1635 cm^{-1} et une raie nitrile à 2 249 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



Ce produit constitue le nitrile attendu (Rdt 26 %).

B. *L'hydrolyse du bromonitrile conduit à l'acide* $CH_2=CBr—CH_2—CO_2H$:

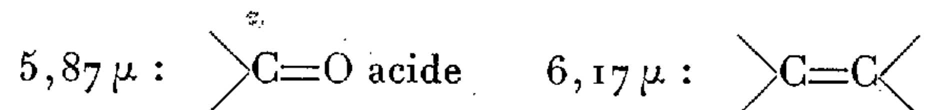
On chauffe à reflux, sous violente agitation, 29 g de nitrile et 22 ml de HCl concentré pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute 20 ml d'eau, ce qui sépare deux couches.

Un tour de distillation, sur la couche organique, permet d'isoler 16 g d'un produit ($\acute{E}_{15}$ 108-111°C) qui cristallise par refroidissement : F 46-47°C (éther de pétrole).

L'étude de ce produit soluble dans l'eau, à laquelle il confère un caractère nettement acide aux indicateurs colorés, confirme qu'il s'agit de l'acide β-bromovinylacétique. On l'obtient avec un rendement de 53 %.

P. M. théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 165; mes. : 163,1 (acidimétrie).

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



C. *L'hydrolyse ménagée du nitrile conduit à l'amide*



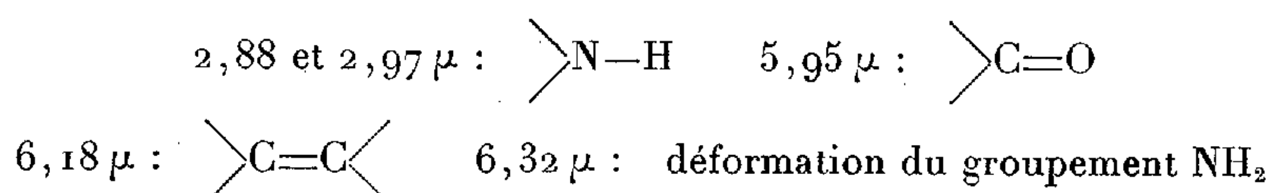
A — 5°C, on traite 11 g de bromonitrile par 2,7 ml de H_2SO_4 pur selon la technique de P. Van der Straeten et A. Bruylants [3]. On laisse revenir lentement à température ambiante et l'on abandonne à la cristallisation.

Après un mois, le mélange, en partie cristallisé, est repris par l'eau glacée, puis neutralisé par du carbonate de sodium. On décante la couche aqueuse; la couche organique pâteuse est traitée par une petite quantité d'éther, ce qui produit la précipitation presque totale de l'amide, une petite partie passant cependant dans l'éther.

Le bromo-3 butène-3 amide, recristallisé dans le benzène, est un solide incolore fondant à 130,5-131,5°C. On en obtient 4,5 g (Rdt 37 %).

Analyse : C_4H_6BrON, calculé %, Br 48,72; trouvé %, Br 48,70.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



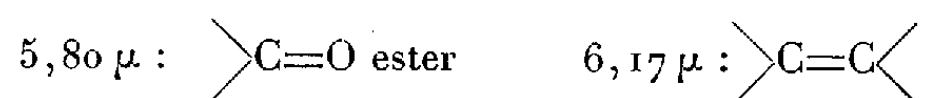
D. *Obtention du bromo-*3 *butène-*3 *oate d'éthyle.* — Le nitrile bromé est soumis à l'action de HCl sec en présence d'alcool éthylique absolu. 86 g de nitrile bromé fournissent 96 g d'un liquide à odeur fruitée : $É_{15}$ 70,5-71,5°C; $n_D^{20,5}$ 1,4641; $d_4^{20,5}$ 1,3885.

R. M. théor. pour $C_6H_9BrO_2$: 38,86; mes. : 38,37.

P. M. théor. : 194; mes. : 194,1 (saponification).

Le spectre Raman présente une raie C=O (ester) à 1740 cm^{-1} et une raie éthylénique à 1633 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



E. *L'hydrolyse de cet ester éthylique* permet d'obtenir l'acide bromovinylacétique.

En traitant 15 g d'ester par 11 ml d'acide chlorhydrique pur et 10 ml d'eau, nous avons finalement obtenu 6 g (rendement 47 %) d'un solide incolore présentant les mêmes caractéristiques que le produit décrit en B.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) P. Kurtz et H. Schwartz, Brevet allemand n° 878.943, 8 juin 1953.

(2) R. Vessière, *Bull. Soc. Chem.*, 1959, p. 1268.

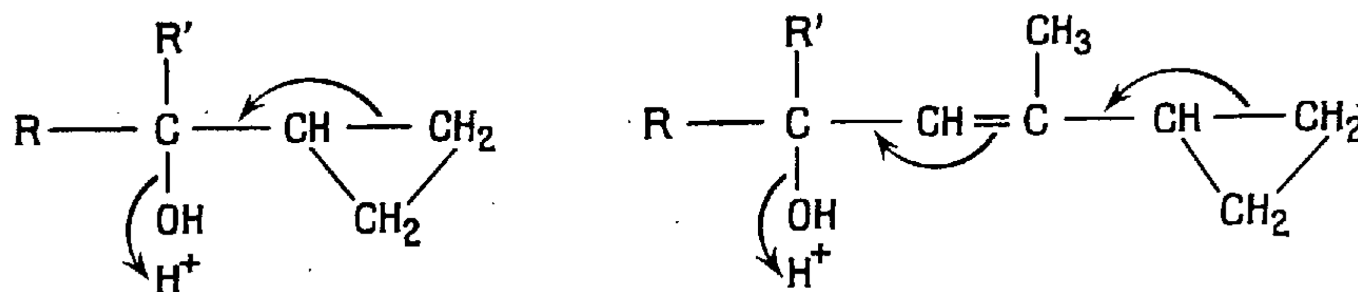
(3) P. Van der Straeten et A. Bruylants, *Bull. Soc. Chem. Belge*, 66, 1957, p. 345.

(*Faculté des Sciences. Laboratoire de Chimie Organique IV, rue P. Collomp, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cas de transposition homoallylique vinylogue.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Marc Julia**, **Song-Yu Tchen** et **Patrick Graffin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les carbinols (V), α, β-éthyléniques γ-cyclopropaniques ont été transposés par l'acide bromhydrique en bromures β-γ, δ-ε-diéthyléniques, dont divers dérivés ont été préparés.

Les carbinols α-cyclopropaniques sont connus pour donner facilement la transposition homoallylique. Si, entre la fonction alcool et le noyau cyclopropane, figure une double liaison, celle-ci pourrait permettre une transposition homoallylique vinylogue. L'expérience montre que cela est possible.



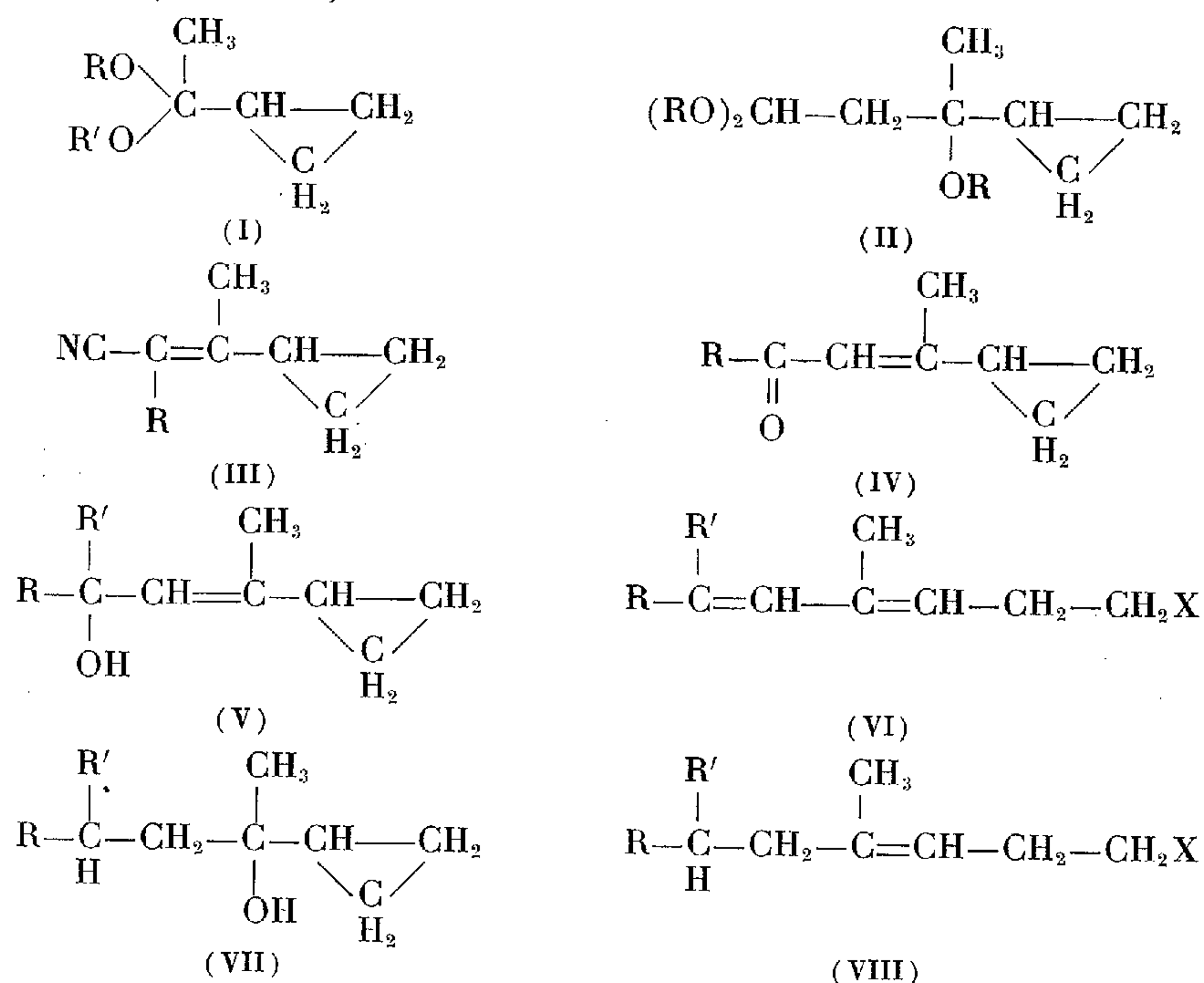
L'action sur la méthylcyclopropylcétone (M. C. C.) des orthoformiates d'éthyle ou de *n*-butyle donne respectivement le diéthoxy-1.1 cyclopropyl-1 éthane, $C_9H_{18}O_2$ (I; R = R' = — C_2H_5), $É_{23}$ 55°, n_D^{20} 1,4140 et le dibutoxy-1.1 cyclopropyl-1 éthane $C_{13}H_{26}O_2$ (I; R = R' = —*n*-C_4H_9), $É_1$ 73°, n_D^{20} 1,4290. Au cours de la préparation du cétal dibutylique, nous avons isolé le butoxy-1 cyclopropyl-1 éthylène $C_9H_{16}O$, $É_{13}$ 55°, n_D^{20} 1,4425, λ_{max}^{EtOH} 210 mμ (ε : 6 800).

Les cétals (I) diéthyliques et dibutyliques, condensés en présence de BF_3 avec l'éther éthylvinylique et l'éther butylvinylique respectivement, donnent les produits d'addition $C_{13}H_{26}O_3$ (II; R = — C_2H_5), $É_{0,07}$ 78°, n_D^{20} 1,4335 et $C_{19}H_{38}O_3$ (II; R = —*n*-C_4H_9), $É_{0,07}$ 96°, n_D^{20} 1,4425. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec le cétaldibutylique. Le composé (II; R = —*n*-C_4H_9), hydrolysé par l'acide acétique aqueux en présence d'acétate de sodium, conduit au cyclopropyl-3 butène-2 al-1 $C_7H_{10}O$ (IV; R = H), $É_{12}$ 79°, n_D^{20} 1,5190, λ_{max}^{EtOH} 258 mμ (ε : 17 680); dinitro-2.4 phénylhydrazone F 194°, $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 389 mμ (ε : 31 260); semicarbazone F 190°, λ_{max}^{EtOH} 279 mμ (ε : 43 270). Par oxydation de l'aldéhyde précédent selon la méthode de M. Delépine et P. Bonnet ([1]), on obtient l'acide cyclopropyl-3 crotonique $C_7H_{10}O_2$ (IV; R = OH) F 100°, λ_{max}^{EtOH} 232 mμ (ε : 13 725). La structure de l'acide (IV; R = OH) a été vérifiée par dégradation à l'aide du métaperiodate de sodium et du permanganate de potassium, ce qui donne la M. C. C. identifiée sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone. L'aldéhyde (IV; R = H) est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en cyclopropyl-3 butène-2 ol-1 $C_7H_{12}O$ (V; R = R' = H),

$É_{13}$ 88°, n_D^{20} 1,4824, λ_{max}^{EtOH} 211 mμ (ε : 8 100) dinitro-3.5 benzoate F 64°.

La M. C. C. condensée avec l'acide cyanoacétique en présence d'acétate d'ammonium donne l'acide $C_8H_9O_2N$ (III; R = COOH) F 163° qui est décarboxylé en un mélange des nitriles α, β- et β, γ-insaturés ([3]). Ce mélange est isomérisé par l'amidure de sodium dans le benzène en nitrile conjugué pur (III; R = H), $É_{16}$ 91°, n_D^{21} 1,4960, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 14 600). L'hydrolyse donne l'acide (IV; R = OH). Par action de l'iodure de méthylmagnésium, on obtient la cétone $C_8H_{12}O$ (IV; R = CH_3), $É_{17}$ 84°; n_D^{23} 1,4952, λ_{max}^{EtOH} 257 mμ (ε : 13 000); dinitro-2.4 phénylhydrazone F 148°, $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 392 mμ (ε : 25 000); semicarbazone F 152°, λ_{max}^{EtOH} 272 mμ (ε : 16 500). La cétone précédente est réduite par l'hydrure de lithium-aluminium en carbinol secondaire $C_8H_{14}O$ (V; R = H, R' = CH_3), $É_{1,2}$ 53°, n_D^{21} 1,4745, λ_{max}^{EtOH} 213 mμ (ε : 4 400).

La M. C. C. réagit avec le bromoacétate d'éthyle en présence de zinc pour donner le β-hydroxyester correspondant $C_9H_{16}O_3$, $É_{16}$ 103°, n_D^{22} 1,4436, qui est déshydraté par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine en ester α, β-insaturé $C_9H_{14}O_2$ (IV; R = OC_2H_5), $É_{20}$ 96°, n_D^{20} 1,4800; l'hydrolyse donne l'acide (IV; R = OH). Cet ester ou la cétone (IV; R = CH_3) traités par de l'iodure de méthylmagnésium conduisent au carbinol tertiaire $C_9H_{16}O$ (V; R = R' = CH_3), $É_{1,2}$ 46°, n_D^{19} 1,4741, λ_{max}^{EtOH} 213 mμ (ε : 6 000)



Les carbinols primaire, secondaire et tertiaire (V), traités par l'acide bromhydrique donnent les bromures diéniques (VI; R = R' = H, X = Br), $É_{18}$ 79°, n_D^{22} 1,5205; (VI; R = H, R' = CH_3, X = Br), $É_{1,2}$ 58°, n_D^{22} 1,5193; (VI; R = R' = CH_3, X = Br), $É_1$ 57°, n_D^{19} 1,5048.

Par action de l'acétate de potassium dans l'acide acétique, on obtient les acétates diéniques correspondants : (VI; R = R' = H, X = OAc), $\acute{E}_{18}$ 94°, n_D^{20} 1,4692, λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (ε : 21 500); (VI; R = H, R' = CH_3, X = OAc) $C_{10}H_{16}O_2$, $\acute{E}_1$ 67°, n_D^{19} 1,4760, λ_{max}^{EtOH} 233 mμ (ε : 22 300); (VI; R = R' = CH_3, X = OAc) $C_{11}H_{18}O_2$, $\acute{E}_{1,3}$ 70°, n_D^{22} 1,4600, λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (ε : 8 000).

La saponification donne finalement les diénols : (VI; R = R' = H, X = OH), $\acute{E}_{17}$ 90°, n_D^{21} 1,4929, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 20 000) dont la chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants dans la proportion de 75 à 25 %, l'α-naphtyluréthanne, F 69-72° est identique à un échantillon obtenu d'une autre manière et de structure établie (4); (VI; R = H, R' = CH_3, X = OH) $C_8H_{14}O$, $\acute{E}_{1,2}$ 67°, n_D^{23} 1,4980, λ_{max}^{EtOH} 233 mμ (ε : 18 000), α-naphtyluréthanne F 113°, composé d'addition avec l'anhydride maléique $C_{12}H_{16}O_4$, F 170°; et (VI; R = R' = CH_3, X = OH) $C_9H_{16}O$, $\acute{E}_{1,2}$ 67°, n_D^{19} 1,4810, λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (ε : 8 000), allophanate F 132°.

Le diénol (VI; R = H, R' = CH_3, X = OH) est hydrogéné catalytiquement en méthyl-4 heptanol-1 (5) dont le spectre infrarouge et l'allophanate F 134° sont identiques à des échantillons obtenus de la manière suivante : L'alcool cyclopropanique (VII; R = H, R' = CH_3) (6) a été transformé en chlorure, acétate et alcool β, γ-insaturés (VIII; R = H, R' = CH_3). Une hydrogénation catalytique donne enfin le méthyl-4 heptanol-1.

Le diénol (VI; R = R' = CH_3, X = OH) est hydrogéné catalytiquement en diméthyl-4.6 heptanol-1 $C_9H_{20}O$, $\acute{E}_1$ 62°, n_D^{19} 1,4328 dont le spectre infrarouge et l'allophanate F 127° sont identiques à des échantillons obtenus de la manière suivante. L'alcool cyclopropanique (VII; R = R' = CH_3) (7) a été transformé en bromure (VIII; R = R' = CH_3, X = Br), $\acute{E}_{17}$ 91°, n_D^{21} 1,4724 puis en acétate β, γ-insaturé (VIII; R = R' = CH_3, X = OAc) $C_{11}H_{20}O_2$, $\acute{E}_{1,2}$ 63°, n_D^{21} 1,4368. Par hydrogénation catalytique, on obtient l'acétoxy-1 diméthyl-4.6 heptane $C_{11}H_{22}O_2$, $\acute{E}_{18}$ 98°, n_D^{21} 1,4212, puis par saponification le diméthyl-4.6 heptanol.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) M. Delépine et P. Bonnet, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 39.

(2) L'ester correspondant avait été obtenu par A. C. Cope, M. Chamberlain et E. M. Hancock (sous presse); voir *Organic Reactions*, IX, J. Wiley and Sons, Inc. New York, 1957, p. 279.

(3) Ming-Chien Chiang, *J. Chinese Chem. Soc.*, 18, 1951, p. 65; *Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 4471.

(4) M. Julia, S. Julia et B. Stalla-Bourdillon, *Comptes rendus*, 253, 1961 (à paraître).

(5) J. Cason, C. E. Adams, L. L. Bennett Jr et U. D. Register, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1764.

(6) P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 36, 1927, p. 153.

(7) J. Henry, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 1931, p. 647.

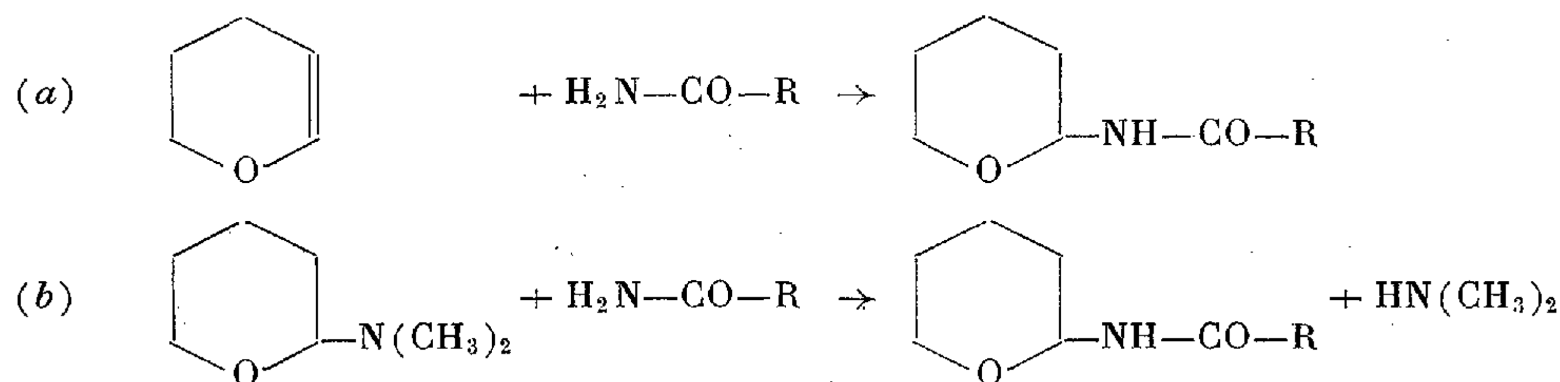
(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des tétrahydropyrannylamides.* Note (*) de
MM. **Charles Glacet** et **Guy Troude**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les tétrahydropyrannylamides peuvent être obtenus par addition d'amides au Δ^2-dihydropyranne ou par amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne. Ces composés sont hydrolysables en ω-hydroxypentanal et amide ou sel d'ammonium. Ils sont suffisamment acides pour permettre un dosage alcalimétrique en milieu anhydre.

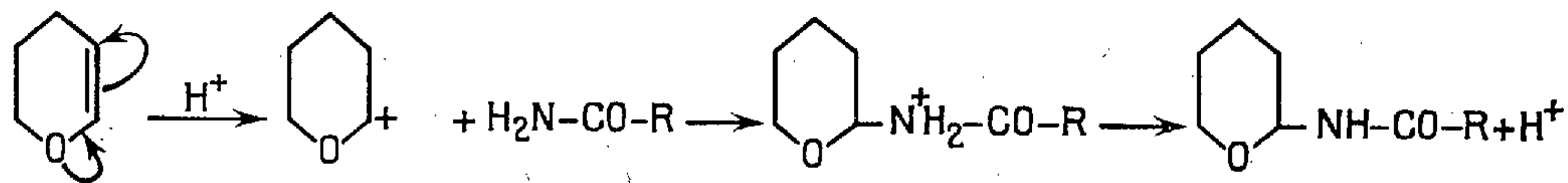
Nous avons précédemment obtenu les α-aminotétrahydropyrannes dérivés d'*amines peu basiques* par addition de ces amines au Δ^2-dihydropyranne [1], [2] ou par aminolyse d'un α-aminotétrahydropyranne [3]. Il semblait donc possible d'utiliser ces deux techniques pour préparer les N-tétrahydropyrannylamides.

D'autres auteurs [4] ont pu condenser les imides ou les sulfamides et les éthers oxydes de vinyle, mais la réaction entre le benzamide et l'oxyde de butyle et de vinyle leur a fourni l'éthylidène dibenzamide. Nous avons pu obtenir facilement les tétrahydropyrannylamides à partir des amides non substitués à l'azote, soit par addition de ces amides ou dihydropyranne (*a*), soit par amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne (*b*); les conditions expérimentales sont très voisines de celles qui nous ont permis d'accéder par les mêmes méthodes aux α-aminotétrahydropyrannes.



La préparation des tétrahydropyrannylamides par addition (*a*) peut être réalisée par simple chauffage des réactifs en tube scellé ou en autoclave; la réaction n'est guère appréciable qu'au-dessus de 180° et les rendements restent faibles, car la proportion de résines augmente rapidement dès qu'on recherche un coefficient de transformation rentable.

Les acides catalysent nettement la réaction d'addition, probablement par l'intermédiaire d'un ion carbonium :



Nous utilisons les réactifs en quantités équimoléculaires et environ 0,5 % en poids d'une solution d'acide phosphorique à 80 %; dans ces conditions la réaction débute à une température inférieure à 100°, elle peut être

réalisée sous réfrigérant ascendant, mais elle est plus lente car la température est limitée par le point d'ébullition du milieu. En fin de réaction on dissout le mélange par de l'alcool propylique contenant suffisamment de soude pour salifier l'acide phosphorique, transvase et distille. Le dihydropyranne non transformé s'élimine avec la tête de l'alcool propylique; il est dosé par chromatographie en phase vapeur.

Le rendement brut en tétrahydropyrannylacétamide ($R = CH_3$) plafonne à environ 55 %; le coefficient de transformation du dihydropyranne est alors de 78 à 82 %, soit un rendement de 72 % par rapport au dihydropyranne transformé et quantitatif par rapport à l'acétamide. Ce résultat est obtenu après 3 h de chauffage à 140° ou 6 h à 120° ou encore 42 h d'ébullition sous réfrigérant ascendant.

Le tétrahydropyrannylbutyramide ($R = C_3H_7$) a été isolé avec un rendement de 54 % pour un coefficient de transformation du dihydropyranne de 66 % après 40 h d'ébullition à la pression atmosphérique.

La méthode par amidolyse (*b*) fournit des rendements plus élevés. La réaction d'amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne est plus difficile que la réaction d'aminolyse; elle est pourtant terminée en moins de 8 h à 125°. En utilisant un excès de 15 % d'aminoépoxyde on transforme plus de 90 % de l'amide avec un rendement à peu près quantitatif.

N-*tétrahydropyrannylformamide*, $C_6H_{11}NO_2$ (méthode *b*). $\acute{E}_1$ 108°; n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,118. R. M. 33,12 (calculé 32,96). N % 10,81 (calculé 10,84).

N-*tétrahydropyrannylacétamide*, $C_7H_{13}NO_2$ (méthodes *a* et *b*). $\acute{E}_{0,7}$ 106°; F 88° (du toluène). N % 9,78 (calculé 9,78).

N-*tétrahydropyrannylbutyramide*, $C_9H_{17}NO_2$ (méthodes *a* et *b*). $\acute{E}_{0,5}$ 111°5 F 50,5-51° (de l'oxyde de butyle). N % 8,19 (calculé 8,18).

Ces tétrahydropyrannylamides sont suffisamment acides pour permettre un dosage précis en milieu anhydre. Nous avons utilisé l'action de la potasse méthanolique sur une solution d'amide dans le diméthylformamide, le dosage étant suivi par potentiométrie. Le saut de potentiel au point équivalent n'atteint que quelques millivolts, mais il s'inscrit dans une partie à peu près rectiligne du diagramme ce qui permet de doser l'azote avec une précision supérieure au 1/300.

Le tétrahydropyrannylformamide (liquide) présente bien à 1520 et 1675 cm^{-1} les deux bandes infrarouges caractéristiques des amides monosubstitués.

Les N-tétrahydropyrannylamides sont thermiquement plus stables que les α-aminotétrahydropyrannes; le point de fusion d'un échantillon de tétrahydropyrannylacétamide n'est abaissé que de quelques degrés après 2,30 h de chauffage à 180°.

Ces amides sont hydrolysables en milieu acide. Le tétrahydropyrannylacétamide a été hydrolysé en solution hydroalcoolique N/5 chlorhydrique

au voisinage de l'ébullition et en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine. Après hydrolyse on a recueilli par filtration la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'ω-hydroxypentanal (87 %) et, par distillation, l'acétamide (74 %).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 21, 1954, p. 579.

(2) C. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.

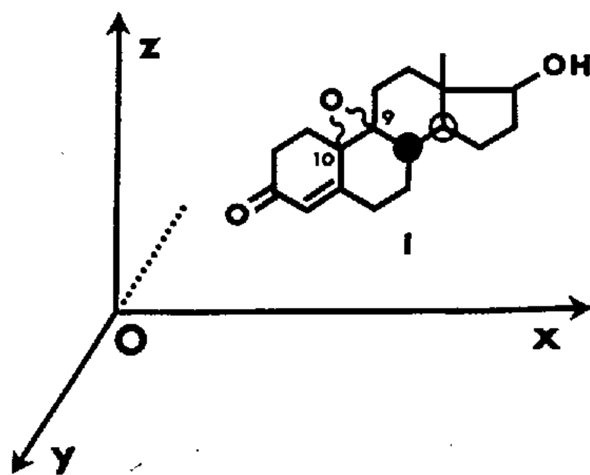
(3) C. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.

(4) J. FURUKAWA, A. ONISHI et T. TSURUTA, *Kōgyō Kagaku Zasshi*, 60, 1957, p. 170 à 174; d'après *Chem. Abs.*, 53, 1959, 6202 h.

(*Faculté des Sciences, Chimie générale et organique*, 103, *rue B.-Delespaul, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Problème de configuration d'un époxyde intermédiaire dans la synthèse totale de la testostérone.* Note de MM. **Claude Ayphassorho** et **Maurice Legrand**, présentée par M. Léon Velluz.

Au cours de la synthèse totale de la testostérone entreprise dans notre laboratoire [1] s'est posé le problème d'un terme intermédiaire (I) pour lequel subsistait une ambiguïté dans l'orientation de la fonction époxyde. L'étude par dichroïsme circulaire [2] n'a pas conduit, dans ce cas, à des résultats sûrs car les connaissances faisaient défaut sur le comportement d'un Δ^4-3-cétostéroïde en présence d'une substitution pontale 9-10. Nous avons donc cherché à résoudre ce problème par une étude radiocristallographique limitée.



Le produit (I) cristallise dans le méthanol sous forme non solvatée dans un système orthorhombique de paramètres $a = 14{,}35$ Å, $b = 7{,}26$ Å, $c = 14{,}81$ Å, dont le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$. La maille élémentaire du cristal contient quatre molécules de (I).

D'après les modèles moléculaires construits, on voit aisément que c'est la projection suivant l'axe Oz de la figure 1 qui présente le plus de différence quand on passe de l'orientation α de l'époxyde à l'orientation β. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier la projection du contenu de la maille élémentaire suivant l'axe cristallographique b, après avoir remarqué que le paramètre correspondant à cet axe se trouve être la largeur d'une molécule simple communément trouvée dans le groupe stéroïde [3]. Les molécules ont donc dans le cristal une orientation telle que l'axe Oz de la figure 1 est parallèle à l'axe b.

Le choix de cet axe de projection ne permet pas de déterminer avec précision la position individuelle des atomes constituant les molécules, mais l'étude ultérieure nous a montré qu'une telle projection évitait la superposition d'atomes provenant de molécules différentes contenues dans la maille élémentaire et donnait ainsi l'allure générale de la projection de la molécule. Ce résultat est suffisant pour définir l'orientation de l'époxyde (voir *fig.* 2 : projection Oz de l'époxyde α et *fig.* 3 : projection Oz de l'époxyde β). De plus, il autorise la limitation du pouvoir de résolution

à la distance entre les projections des molécules. D'autre part, le choix de l'axe *b* comme axe de projection, outre les avantages précités, conduit au minimum de pouvoir de résolution nécessaire. Dans ces conditions, on peut se limiter à l'étude des nœuds relativement voisins du centre du réseau réciproque.

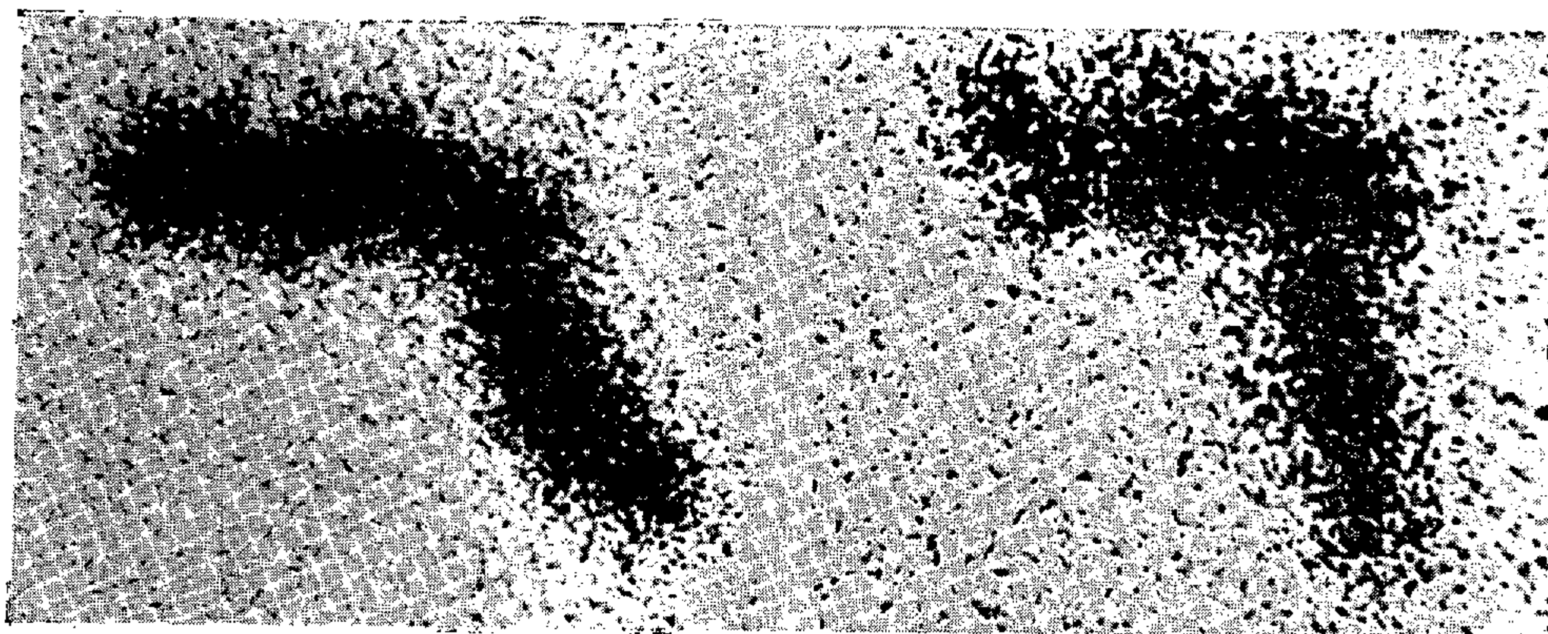


Fig. 2. Fig. 3.

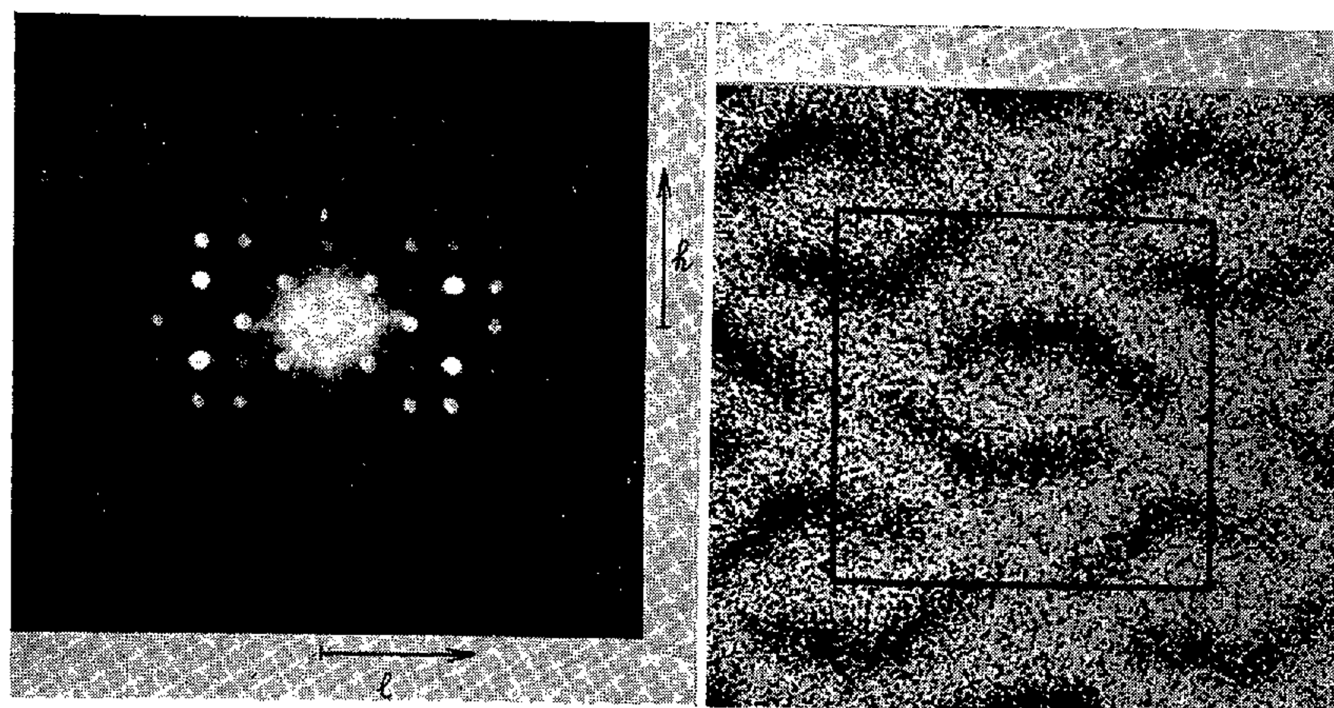
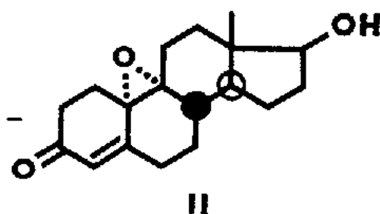


Fig. 4. Fig. 5.

Pratiquement, nous avons utilisé la méthode dite des essais et erreurs, en effectuant optiquement le calcul des modules des facteurs de structure par la méthode « de l'œil de mouche » (fly's eye) préconisée par Bunn ([4]) et par Lipson et Cochran ([5]). L'étude a été grandement simplifiée par le fait que, dans la structure à étudier, l'orientation seule de l'époxyde nous était inconnue.



A l'égard des essais effectués successivement avec l'orientation α puis β (*fig.* 2 et 3), seule la configuration α du 9.10-époxyde (II) a conduit à un bon accord entre les modules des taches de diffraction X mesurés (tableau I) et le diagramme de diffraction optique (*fig.* 4) obtenu à partir de la photographie du « fly's eye » (*fig.* 5). Cette dernière provient de la répétition par les symétries cristallines de la projection de l'époxyde α représentée sur la figure 2.

TABLEAU I.

Valeurs de $|F_{h0l}|$ *mesurées.*

h							
6	184,4	93,1	20,3	0	0	22,5	0
5	0	21,8	0	0	19,6	0	0
4	36,4	21,3	42,7	56,8	0	0	49,5
3	0	40,9	47,1	72,5	21,6	46,5	62,4
2	23,7	16,6	75,4	97,2	21,9	0	66,3
1	0	61,8	92,1	223,6	94,4	15,6	0
0	–	0	72	0	42,9	0	60,5
	0	1	2	3	4	5	6 *l*

(1) L. VELLUZ, G. NOMINÉ et J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084 (avec E. TOROMANOFF, D. BERTIN, J. TESSIER et A. PIERDET), *Z. angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.
(2) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Z. angew. Chem.*, 1961 (sous presse).
(3) J. D. BERNAL et D. CROWFOOT, *Z. Krist.*, 93 A, 1936, p. 464.
(4) C. W. BUNN, *Chemical crystallography*, Oxford University Press, 1958, p. 271.
(5) H. LIPSON et W. COCHRAN, *The determination of crystal structures*, Bell and Sons, Londres, 1957, p. 71.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du radical libre hydroxyle sur les bases puriques.*

Note (*) de M. **Claude Nofre**, Mlle **Anne Lefier** et M. **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'action du radical libre hydroxyle, engendré par un réactif de Fenton modifié, a été étudiée sur diverses bases puriques. Ces bases sont hydroxylées. L'attaque est préférentielle sur la position C_6 suivie secondairement de C_8; le sommet C_2 n'est pas atteint.

L'action biologique des radiations ionisantes est généralement attribuée à une modification de la structure de certaines molécules biochimiques fondamentales, soit par effet direct, dû à l'absorption de l'énergie du rayonnement par des « molécules-cibles », soit par effet indirect, à la suite de l'apparition dans le milieu de radicaux libres provenant de la radiolyse de l'eau environnante.

Il est actuellement admis que l'effet indirect joue un rôle prépondérant; le radical libre hydroxyle serait l'intermédiaire essentiel.

Mais il est toujours difficile, avec les radiations ionisantes, de faire la part entre les mécanismes direct et indirect. On conçoit dès lors l'intérêt théorique et pratique des études portant sur les modifications que subissent les substances biochimiques, en particulier les constituants des acides nucléiques, par action du radical libre hydroxyle engendré, non par radiolyse de l'eau, mais par des réactifs chimiques tel que le réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène-ion ferreux), bien connu comme système générateur du radical libre hydroxyle.

C'est cette technique que nous avons appliquée à diverses bases puriques : la purine, l'hypoxanthine (6-hydroxypurine), la xanthine (2.6-dihydroxypurine), l'adénine (6-aminopurine) et la 2-aminopurine; la guanine (2-amino-6-hydroxypurine), insoluble dans nos conditions expérimentales, n'a pas été étudiée.

Le réactif employé est un Fenton modifié, l'ion ferreux étant chélaté par du pyrophosphate de sodium, ce qui, tout en exaltant les propriétés catalytiques de l'ion ferreux, permet l'usage de ce réactif à des pH voisins de la neutralité [1], [2].

Le mode opératoire est le suivant : à une solution (80 ml) du dérivé purique (0,2 mmole) dans du tampon phosphate 0,067 M de pH 7,2, ajouter successivement une solution aqueuse (15 ml) d'un mélange équimoléculaire de pyrophosphate de sodium (0,4 mmole) et de sulfate ferreux (0,4 mmole), et une solution de peroxyde d'hydrogène (3,2 mmoles); compléter à 100 ml avec de l'eau distillée et maintenir deux heures, en flacon bouché, à 37°C.

Après réaction, la solution est passée sur une colonne (15 × 1,2 cm) de Dowex 50-X 8-H^+ (200-400 mesh). Les dérivés puriques, retenus par la résine (l'acide urique excepté), sont élués par une solution d'acide chlorhydrique 3 N. L'éluat, concentré sous vide, est fixé à nouveau sur une colonne (30 × 1,2 cm) de mêmes caractéristiques et déplacé par des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations croissantes, allant de 0,05 à 1 N ou de 0,5 à 2 N, suivant l'affinité propre, pour la résine, des purines envisagées.

L'éluat, recueilli par fractions de 4,5 ml au moyen d'un collecteur automatique, est analysé par spectrophotométrie à 240, 260 et 280 mμ. Les fractions, présentant une absorption à ces longueurs d'onde ainsi qu'un maximum entre 215 et 320 mμ, sont analysées par chromatographie sur papier Whatman n° 1, en technique descendante monodimensionnelle avec deux types de solvant, soit un mélange d'isopropanol-acide chlorhydrique (d = 1,19)-eau (170 : 41 : 49), soit un tampon phosphate 0,067 M de pH 7.

Les bases puriques sont détectées sur les chromatogrammes par irradiation ultraviolette centrée sur 254 mμ. Le dérivé purique dont le R_f est alors déterminé, est élué du papier par l'eau distillée et son spectre d'absorption en ultraviolet à différents pH est établi ([3]), ([4]).

Les R_f dans les deux solvants et les diverses données spectrales sont suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification du produit.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants : la purine conduit à l'hypoxanthine et à la 8-hydroxypurine; l'hypoxanthine à la 6.8-dihydroxypurine, la xanthine à l'acide urique; l'adénine à la 8-hydroxyadénine et la 2-aminopurine à la guanine.

Les dérivés puriques sont très stables vis-à-vis du réactif de Fenton et le rendement de l'hydroxylation est toujours très faible (0,5 à 1 %). Il doit être noté aussi qu'à partir des dérivés aminés il n'a pu être constaté de désamination oxydative.

L'hydroxylation s'effectue donc préférentiellement sur le carbone 6 quand celui-ci n'est pas substitué (purine, 2-aminopurine); dans les autres cas, l'hydroxylation a lieu exclusivement sur la position 8. Ces résultats sont conformes à la distribution théorique des indices de valence libre qui prévoit un ordre de réactivité $C_6 > C_8 > C_2$ ([5]).

Il n'a pas été observé de scission du noyau imidazole avec le réactif de Fenton. Une telle dégradation, avec formation de dérivés formamido-pyrimidiques, a bien été signalée ([6]) par action des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses de bases puriques, mais en absence d'oxygène seulement. En présence d'oxygène, les produits de dégradation radiolytique de ces bases ne sont pas encore connus; si le processus de leur attaque

s'effectue par mécanisme indirect, il est probable que l'action des radiations ionisantes conduira dans ces conditions à des résultats identiques à ceux obtenus avec le réactif de Fenton.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. CIER et C. NOFRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(2) C. NOFRE, A. CIER et A. LEFIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 530.
(3) S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2071.
(4) L. F. CAVALIERI et A. BENDICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2587.
(5) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 766.
(6) G. HEMS, *Radiation Research*, 13, 1960, p. 777.

(*Laboratoire de Chimie du C.R.S.S.A.,
108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.*)

MINÉRALOGIE. — *Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer.* Note de M[lle] **Simonne Caillère** et M. **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Wyart.

Préparation des boehmites ferrifères par précipitation de solutions mixtes de chlorures d'aluminium et de fer dont les caractères cristallographiques sont ceux de la boehmite.

Nous avons montré, antérieurement, qu'il était possible d'obtenir des hématites alumineuses (1) par précipitation de solutions mixtes de Al^{3+} et de Fe^{3+}, puis vieillissement du précipité à l'étuve. Depuis, l'un de nous ayant pu mettre en évidence, dans des bauxites, l'existence de boehmites ferrifères (2), nous avons repris des recherches sur la préparation, à basse température, de corps mixtes aluminoferriques en nous attachant au cas des hydroxydes.

Il apparaît nettement que si l'on précipite simultanément le fer et l'aluminium, à pH 10 par l'ammoniaque, on obtient un produit amorphe ou mal cristallisé qui, par vieillissement à 80° pendant 8 jours, cristallise en boehmite. Les expériences ont porté sur des mélanges dont les proportions pondérales $100\,Fe_2O_3/Al_2O_3+Fe_2O_3$ ont varié de 2 à 15 %.

On constate que la couleur rouge des produits est d'autant plus foncée que la teneur en fer est plus élevée. Par ailleurs, l'examen à l'aide des rayons X montre que les hydroxydes mixtes, quoique plus ou moins bien cristallisés, ne présentent pas de phase cristalline étrangère. Il est curieux de remarquer que, contrairement à ce qu'on pouvait penser, l'introduction du fer en quantité notable dans le réseau de l'hydroxyde d'aluminium, améliore sa cristallinité sans modifier sensiblement ses paramètres. Cette dernière constatation rejoint, d'ailleurs, les observations faites lors de l'étude des hématites alumineuses (1) où nous avions également constaté que la substitution du fer à l'aluminium n'entraînait qu'une variation infime des paramètres cristallins.

Étant donné l'intérêt que présentent ces composés dans le milieu naturel, nous avons voulu apporter une preuve expérimentale aussi concluante que possible, de leur existence. Dans ce but, nous avons précipité, dans les mêmes conditions que précédemment, trois solutions : l'une de chlorure d'aluminium, l'autre de chlorure ferrique et une liqueur mixte contenant les deux cations.

Nous avons soumis, aux mêmes examens, ces échantillons : le n° 1 purement alumineux, le n° 3 uniquement ferrifère, le n° 2 mixte coprécipité ainsi qu'un mélange désigné n° 4, ayant la même composition que le mixte, et préparé avec les produits n°s 1 et 3. La simple observation de la couleur montre, déjà de toute évidence, que le produit n° 2 coprécipité diffère

du n° 4 obtenu par mélange. En effet, alors que le premier présente une teinte orangé clair, le mélange est d'un rouge brique franc.

L'étude des diagrammes de rayons X confirme, sans ambiguïté, cette différence ainsi que le montrent les résultats groupés dans le tableau ci-dessous :

Échantillons n°	Identification par rayons X.
1 (Al_{3+})	Boehmite
3 (Fe_{3+})	Hématite + goethite
2 (Al_{3+}, Fe_{3+}) coprécipité	Boehmite
4 (Al_{3+}, Fe_{3+}) mélange	Boehmite + hématite + goethite

Le fait, que dans le mélange on distingue nettement les raies des différents constituants alors que celles-ci ne sont pas discernables sur le diagramme du produit coprécipité, permet de penser que le fer n'est pas individualisé sous forme d'hématite ou de goethite. Au contraire, la similitude parfaite des diagrammes obtenus avec les produits n°s 1 et 2 démontre que le fer est inclus dans le réseau d'une boehmite dont la formule doit s'écrire $(Al_{2-x}, Fe_x) O_3H_2O$.

Si, utilisant les mêmes solutions que précédemment, on opère la précipitation et le vieillissement à la température ordinaire on prépare, avec la solution de chlorure d'aluminium, la bayérite; avec la solution ferrique, la goethite et avec la liqueur contenant les deux cations un hydroxyde mixte, une bayérite ferrifère.

Ces expériences permettent donc d'affirmer qu'il peut se former à basse température toute une série d'oxydes et d'hydroxydes mixtes de fer et d'aluminium. Notons aussi que si la substitution limite de fer par l'aluminium dans une hématite de formule $(Fe_{2-x}, Al_x) O_3$ correspond environ à $x = 0,25$. Dans nos hydroxydes de synthèse la valeur de x est du même ordre mais elle peut être voisine de 1 dans les boehmites ferrifères de certaines bauxites de l'Hérault ([2]).

([1]) S. CAILLÈRE, S. HÉNIN et L. GATINEAU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3677.
([2]) S. CAILLÈRE et TH. POBEGUIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 288.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle.*)

GÉOLOGIE. — *Nature pétrographique des laves des Causses et du Bas-Languedoc.* Note (*) de Mme **Élisabeth Jérémine** et M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Jean Wyart.

Au Sud de la montagne de l'Aubrac, le plus méridional des grands édifices volcaniques qui recouvrent les granites et formations métamorphiques du Massif Central, une multitude de petits pointements également volcaniques traversent indifféremment les terrains jurassiques tabulaires des Grands Causses, les terrains primaires plissés de l'extrémité orientale de la Montagne Noire, puis les chaînons pyrénéens secondaires et la plaine tertiaire ou quaternaire du Bas-Languedoc.

Une révision systématique a permis de reconnaître sur 150 km de long en direction Nord-Sud, et jusqu'à la Méditerranée, au moins 200 points de sortie, filons, necks, sills, laccolites et volcans « avortés », mais aussi cônes de type strombolien et coulées parfois assez importantes, dont les venues se sont succédées sans doute entre le Pliocène et le Quaternaire, notamment dans l'Escandorgue, le Lodévois et la région de la vallée de l'Hérault (1).

On serait enclin à penser que ces émissions constituent un prolongement naturel vers le Sud du massif volcanique de l'Aubrac. Mais les nettes différences des compositions minéralogiques et chimiques indiquent qu'il s'agit là d'une autre unité magmatique. En effet, les laves à déficit de silice, très répandues dans les Causses, sont inconnues dans l'Aubrac (2).

Les laves à faciès basaltique des Causses et du Bas-Languedoc appartiennent sans exception aux types mésocrates à premier paramètre C. I. P. W. III (basaltes, basanites) ou mélanocrates à premier paramètre (III) IV ou IV (ankaramites). Il n'existe ni des andésites, ni des téphrites. Le déficit de silice se manifeste soit dans les laves à pâte vitreuse (limburgites), soit dans les types à feldspathoïdes exprimés (basanites, basanitoïdes). Le feldspathoïde le plus fréquent est la néphéline, accompagnée ou non par de l'analcime et exceptionnellement par de la leucite (3).

Les minéraux essentiels constants sont : l'olivine (presque uniquement en phénocristaux), l'augite (presque uniquement en microlites), le plagioclase et des minéraux opaques (ilménite-magnétite); le plagioclase et le minéral opaque se trouvent seulement dans la pâte. L'amphibole se rencontre rarement comme constituant normal (par exemple à Montferrier, près de Montpellier), mais elle est plus fréquente dans les enclaves homoeogènes. Les minéraux accessoires sont l'apatite et le spinelle, quelques zéolites, très souvent la biotite et parfois un feldspath relativement acide.

Aucun des types de laves que nous avons distingués, et qui proviennent certainement d'un même magma, n'est localisé exclusivement dans une

région déterminée ou dans un appareil défini. Mais on observe des zones privilégiées où certaines variétés sont plus fréquentes.

Ainsi, dans toute la région des Grands Causses, depuis ceux de Sévérac et de Sauveterre, par les gorges du Tarn, jusqu'au Larzac, les ankaramites et les basanites prédominent, tandis que les basaltes sont plus rares. De même, les basaltes sont exceptionnels dans le Lodévois proprement dit, alors que les basanites, les ankaramites et les limburgites constituent les laves typiques.

Dans le chaînon de l'Escandorgue au sens large (de l'Est de Cornus, au Nord, jusqu'aux environs de Gabian, au Sud), les basaltes, les ankaramites, les laves à déficit de silice, peuvent se rencontrer ensemble, parfois même dans des coulées superposées provenant d'un seul point de sortie. Mais les basaltes sont riches en éléments colorés et renferment souvent de l'analcime.

C'est dans la zone de la vallée de l'Hérault, entre Péret et Agde, qu'on observe le mieux le passage progressif entre les laves à déficit de silice dans le Nord et les basaltes véritables dans le Sud. Nous trouvons des basanites à Péret, Aspiran, Valros et Saint-Thibéry, ainsi qu'une lave sans feldspath exprimé à Neffiès; les ankaramites de Fontès renferment encore de l'analcime et parfois de la néphéline; mais à Vias (Roque Haute) et au volcan d'Agde on a affaire à des basaltes le plus souvent largement cristallisés, sans traces d'analcime.

Les analyses des laves des Causses et du Bas-Languedoc permettent de dégager quelques caractères spécifiques : la somme des alcalins reste sensiblement constante (4 % environ), sauf dans les cas où la néphéline calculée ou réelle est accompagnée par la leucite (analyses 6 et 7); la soude prédomine sur la potasse; la richesse en titane et acide phosphorique est remarquable (bien que l'apatite ait été rarement reconnue au microscope).

En raison de la relative constance des alcalins, c'est à la chaux et à la magnésie, puis à la silice, qu'on doit les principales variations de composition. Or, les laves étudiées, contiennent souvent des enclaves de roches éruptives grenues, basiques ou ultrabasiques ou tout au moins des fragments des minéraux constituants de ces roches : gabbros francs ou transformés, lherzolites (analyse 8), péridotites, pyroxénolites, hornblendites, enfin, beaucoup plus rarement du quartz et de la calcite.

Il est donc permis de supposer que c'est dans ces enclaves, plus ou moins assimilées, que se trouve la source d'augmentation de la chaux et de la magnésie, tandis que la réaction avec le quartz pourrait maintenir l'équilibre ou provoquer la transformation de l'olivine en augite ou en hypersthène (couronnes autour des cristaux de quartz).

Dans cette hypothèse, l'ensemble des laves des Causses et du Bas-Languedoc proviendrait bien d'un même magma basaltique initial, mais qui aurait été le plus souvent modifié, au cours de sa mise en place, par l'assi-

milation plus ou moins poussée des enclaves des roches basiques ou ultra-basiques.

Voici les analyses de quelques-unes des roches étudiées :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
SiO_2......	49,78	45,24	41,72	40,10	42,75	41,35	43,21	43,54
Al_2O_3.....	10,43	9,91	12,10	11,15	11,90	12,25	13,81	3,98
Fe_2O_3.....	6,48	3,42	7,69	7,40	7,80	9,25	5,78	4,57
FeO......	4,92	8,88	5,68	6,35	5,25	7,00	7,41	5,01
MnO.....	n. d.	n. d.	n. d.	0,23	0,25	0,24	n. d.	n. d.
MgO......	8,65	11,32	9,23	10,40	9,40	10,50	5,67	37,96
CaO......	10,06	11,34	12,58	13,05	11,30	11,00	11,96	4,44
Na_2O.....	3,19	3,08	2,15	3,20	4,05	3,05	4,39	0,37
K_2O......	1,29	1,23	1,66	0,60	1,25	2,50	1,96	0,09
TiO_2......	3,81	3,89	4,00	1,60	2,80	2,10	3,98	–
P_2O_5.....	0,78	0,86	0,51	0,85	1,00	0,70	0,64	–
H_2O+....	0,87	1,19	2,02	2,50	1,50	0,25	1,00	0,16
H_2O-....	–	–	0,97	1,50	0,95	0,10	0,14	0,08
Cl........	n. d.	n. d.	n. d.	0,43	0,25	0,17	n. d.	n. d.
	100,26	100,36	100,31	99,74 (¹)	100,59 (²)	100,53 (³)	99,95	100,31 (⁴)

1. Basalte à olivine et augite : Agde, III.5.2 (3).4, Raoult ;
2. Basanite analcimique : Saint-Thibéry, III (IV)′ 6.2.(3) 4, Raoult ;
3. Basanite analcimique : Aspiran, III′.(5) 6.3′.(3) 4, Raoult ;
4. Ankaramite analcimique : Causse de Fontès, III (IV).6.3 (4) 5, C.N.R.S. ;
5. Basanite à analcime et néphéline : Valros, III.6.2 (3).4′, C.N.R.S. ;
6. Basanite à leucite et néphéline : Saint-Vincent-Larzac, III′.6′. (2) 3. (3) 4, C.N.R.S. ;
7. Basanite à néphéline, leucite et analcime : Lodève, III.6 (7).2.4, Raoult ;
8. Enclave de lherzolite : Montferrier, (IV) (V).1′.4.1.1 (2), Raoult.

(¹) SO_3, 0,08 ; CO_2, 0,30 ; (²) SO_3, 0,14 ; (³) SO_3, 0,07 ; (⁴) Cr_2O_3, 0,11.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(¹) B. Gèze, *Bull. volcanologique*, 2e série, 17, 1955, p. 73-89.

(²) E. Jérémine, *C. R. Congrès Soc. Sav.*, 1926, p. 239-247.

(³) E. Jérémine, B. Gèze et M. Christophe-Michel-Lévy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 798.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Au sujet de la racine tératologique d'une plantule d'*Impatiens scabrida *D. C.* Note (*) de M[lle] **Janine Berthelot**, transmise par M. Roger Gautheret.

Dans cet échantillon, et à trois reprises successives, la naissance d'une radicelle ampute le cylindre central de la racine mère du xylème de l'un de ses convergents qui se trouve régénéré au-dessous du niveau tératologique.

Normalement, l'appareil souterrain des plantules de l'espèce *Impatiens scabrida* DC comporte une racine principale qui disparaît assez vite, un verticille de quatre radicelles au collet et des racines adventives, très tôt formées à la base de l'hypocotyle, comme en suppléance du pivot disparu. L'échantillon que nous présentons ici (*fig.* 1) possède une racine principale qui porte six radicelles d'âge et d'emplacement variés. Une seule des radicelles du collet est visible, les trois autres ayant été arrachées.

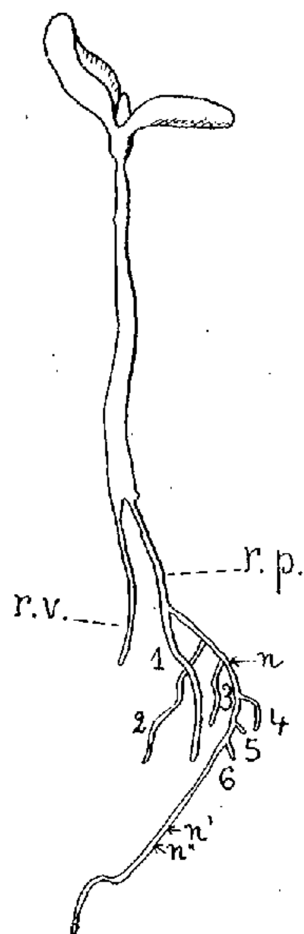


Fig. 1.

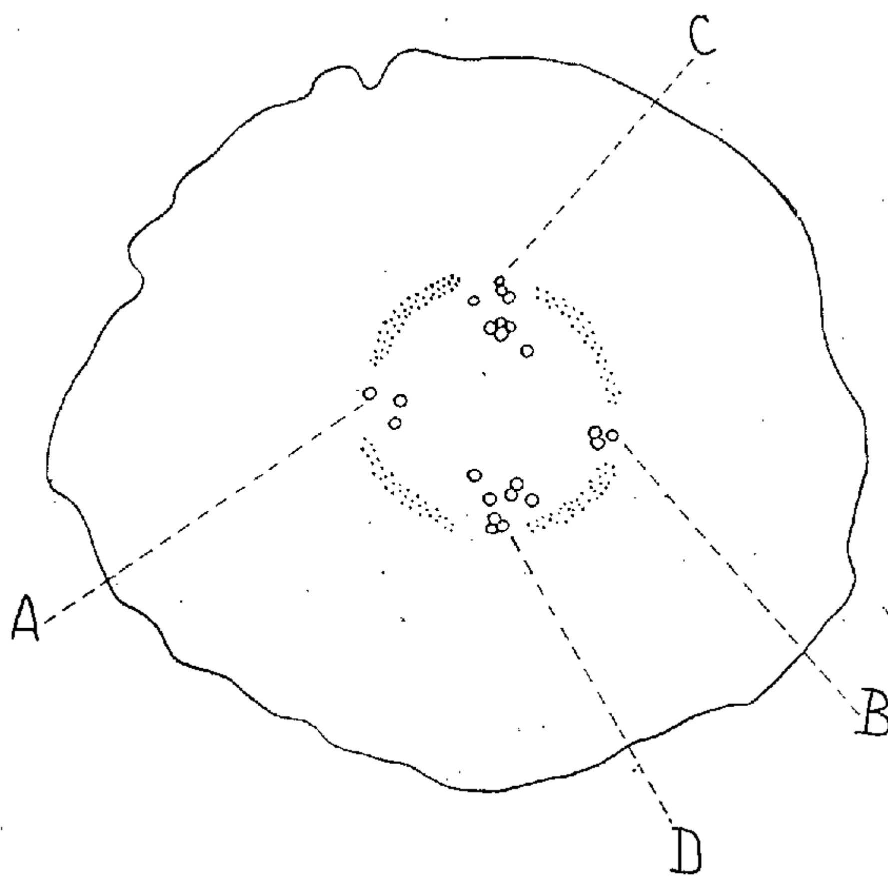


Fig. 2.

Fig. 1. — Morphologie de la plantule.
r. p., racine principale; r. v., radicelle du verticille.
Fig. 2. — Coupe dans l'hypocotyle tétrarche.
A et B, convergents cotylédonaires; C et D, convergents intercotylédonaires.

L'anatomie de l'hypocotyle (*fig.* 2) est normale : quatre faisceaux vasculaires A, B, C et D, alternent avec quatre faisceaux criblés, et les deux convergents intercotylédonaires C et D sont plus accélérés que les deux convergents cotylédonaires A et B.

Dans la partie supérieure de la racine, également tétrarche, on rencontre successivement l'insertion endogène des radicelles 1 et 2. Chacune d'elles provoque, localement, l'augmentation classique du nombre des éléments lignifiés (éléments de raccord). Plus bas (niveau *n*), naît la radicelle 3 dans des conditions qui nous étonnent. Immédiatement au-dessus de l'axe de cette radicelle, qu'on pressent sur la photographie 1, la racine présente

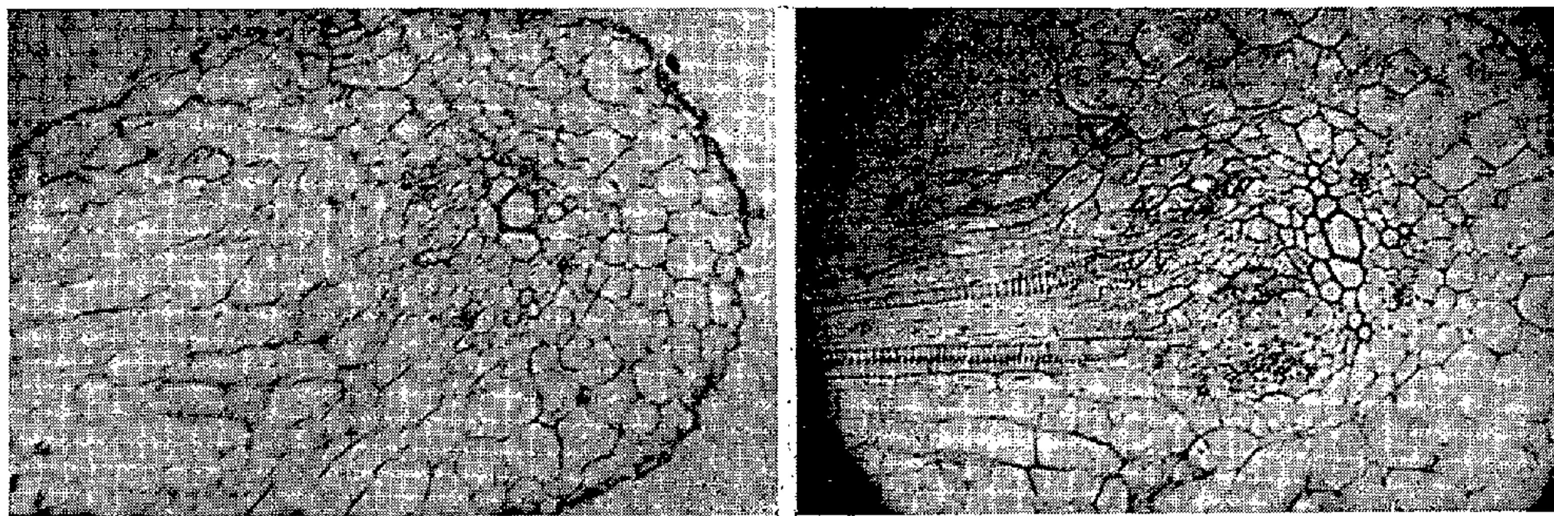


Photo 1. Photo 2.

Photographie 1. — Coupe transversale de la racine rencontrant tangentiellement la partie supérieure de la radicelle 3.
Photographie 2. — « Raccord indirect » tératologique de la radicelle 3.

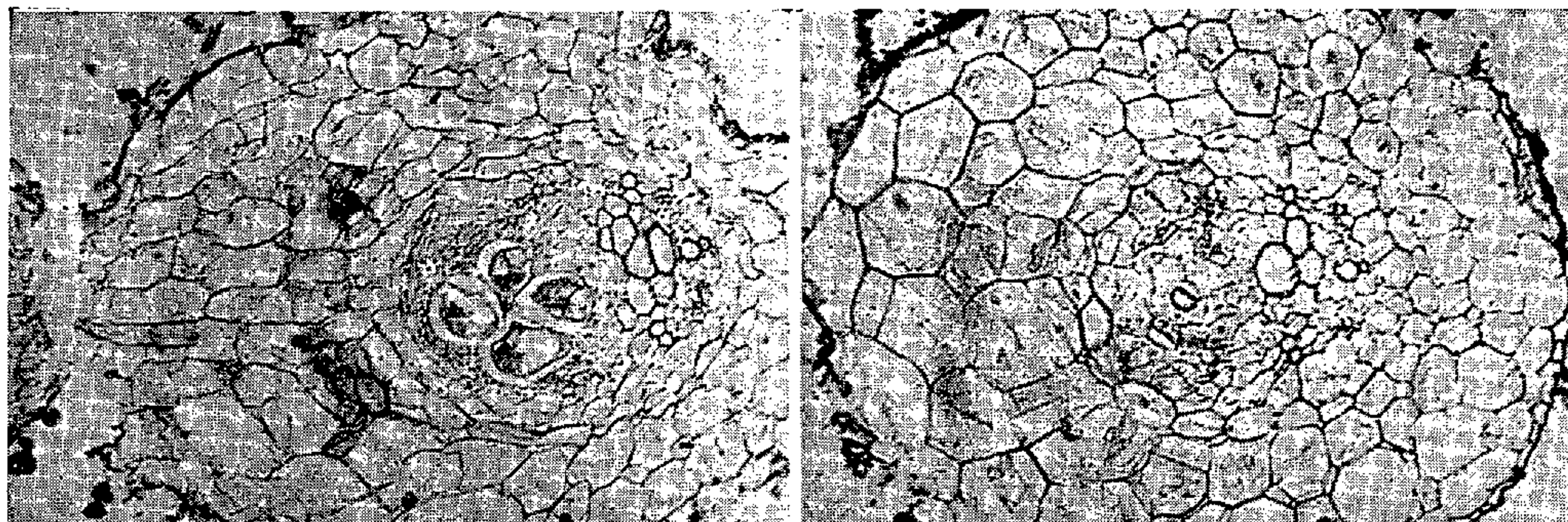


Photo 3. Photo 4.

Photographie 3. — Le convergent A manque. Quatre cellules hypertrophiées occupent sa place.
Photographie 4. — 200 μ sous l'axe d'insertion de la radicelle : parenchyme de comblement et infundibulum de l'une des quatre cellules hypertrophiées.

quatre convergents; elle est normale. La coupe longitudinale axiale de la radicelle que rencontre la coupe suivante (photographie 2) atteste l'existence de deux séries de vaisseaux jeunes, qui s'insèrent sur des éléments de raccord de la racine mère, présentant à ce stade très jeune ce que M. Fourcroy [1] a désigné comme « raccord indirect », ce qui est déjà étrangement anormal. Mais ce qui l'est davantage, c'est l'absence totale du xylème du convergent A qui, normalement, devait assurer le « raccord direct ».

La coupe suivante est tangente à la surface inférieure de la radicelle. Le faisceau vasculaire alterne A de la racine manque toujours (photo 3) et sa place hypertrophiée est occupée par quatre immenses cellules tout à fait inhabituelles. Une observation précise de la bande vasculaire diamétrale C-D révèle deux vaisseaux, en position superposée, symétriques par rapport à l'axe cotylédonaire A-B, qui ont dû assurer le raccord vasculaire indirect de la radicelle, en suppléance de la phase alterne A manquante. Notons que le faisceau criblé commun aux convergents A et D, normalement situé sur la droite de A, a disparu lui aussi. C'est ce que traduit la photographie 4. Comme cela arrive toujours dans une racine traumatisée, [Lopriore (2), M. Fourcroy (1)], le premier rétablissement qui s'opère est un endoderme incurvé du côté déficitaire. Or, ici, nous ne décelons aucune trace de quelque traumatisme que ce soit.

Les trois radicelles suivantes 4, 5 et 6 naissent alors sur un cylindre central déformé et devenu tératologiquement triarche. Elles ne perturbent autrement la structure de la racine mère, qu'en provoquant l'apparition des éléments vasculaires de raccord.

Progressivement, le méristème apical reprend d'ailleurs son fonctionnement normal et permet le retour à une stèle tétrarche par le processus bien connu et commun à la reconstitution des racines après un traumatisme, [M. Fourcroy (1)] et au passage de la bande vasculaire diamétrale d'insertion des radicelles à leur état polyarche [L. Ricard (3)].

Mais cette racine, redevenue tétrarche, est semblablement bouleversée plus bas quand, l'une après l'autre, aux niveaux n' et n'', deux radicelles, 7 et 8, encore incluses dans les tissus de la racine mère, naissent dans des conditions comparables à celles de la radicelle 3. Elles s'insèrent cette fois en face des convergents C et D dont les phases vasculaires disparaissent et sont remplacées l'une et l'autre par d'immenses cellules. La racine devient alors diarche. Seuls restent les faisceaux A' et B. Cette structure binaire est d'ailleurs transitoire, la racine redevient tétrarche par le processus classique.

Étant donné qu'aucune trace de lésion n'est décelable, à aucun niveau, nous sommes amenée à penser que momentanément, mais à des reprises successives, « quelque chose » s'est opposé à l'activité mitotique normale de l'apex radiculaire. Ce pourrait être un microorganisme. A notre connaissance, semblable observation n'avait encore jamais été faite.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) M. Fourcroy, *Influence de divers traumatismes sur la structure des organes végétaux à évolution vasculaire complète* (*Thèse*, Paris, 1937); *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10e série, 20, 1938.

(2) G. Lopriore, *Nova Acta Ac. Leop. Carol*, 66, n° 3, 1896, p. 211-286.

(3) L. Ricard, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 874.

(Laboratoire de Botanique, S. P. C. N.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les galactosides des graines dans le genre* Plantago *L.* Note de MM. **Robert Bourdu** et **Robert Gorenflot**, présentée par M. Raoul Combes.

Si les graines des espèces étudiées appartenant à 11 sections du genre *Plantago* contiennent du plantéose, le stachyose se rencontre seulement chez *P. altissima* L., *P. lagopus* L., *P. lanceolata* L. (sect. *Arnoglossum* Dcne.) et *P. Bellardi* All. (sect. *Hymenopsyllium* Pilger). Les données biochimiques peuvent être considérées avec profit dans la taxonomie du genre *Plantago*.

Après avoir utilisé les critères fournis par la Morphologie, la Caryologie et la Cytogénétique, nous recherchons dans quelle mesure la Biochimie apporterait des renseignements complémentaires permettant de préciser la taxonomie du genre *Plantago*.

Le plantéose [α-D-galactopyranosyl (1 → 6)-β-D-fructofuranosyl (2 → 1)-α-D-glucopyranoside] a été découvert par N. Wattiez et M. Hans [1] dans les graines de *P. major* L. et de *P. ovata* Forsk., sa structure établie par D. French et coll. [2] et une technique de préparation à partir des graines de *P. Psyllium* L. décrite par H. Herissey [3].

Il est important de savoir si le plantéose se rencontre dans d'autres espèces. En outre, plusieurs galactosides pourraient être contenus dans les graines de certains plantains. Un inventaire de ces substances dans le genre *Plantago* doit être fait, l'une d'entre elles pouvant caractériser un groupe d'espèces correspondant ou non aux sections créées par les systématiciens d'après les seuls caractères morphologiques.

1. *Le matériel.* — Onze sections parmi les dix-huit que distingue R. Pilger [4] dans le sous-genre *Euplantago* Harms et l'unique section du sous-genre *Psyllium* (Juss.) Harms fournissent les espèces étudiées :

Sous-genre Euplantago Harms :

Sect. 1. Polyneuron Dcne. : *P. major* L. ssp. *eumajor* Pilger; *P. major* ssp. *pleiosperma* Pilger.

Sect. 2. Paleopsyllium Pilger : *P. cornuti* Gouan.

Sect. 7. Coronopus DC. : *P. alpina* L.; *P. coronopus* L. ssp. *eucoronopus* Pilger; *P. crassifolia* Forsk.; *P. holosteum* Scop.; *P. macrorhiza* Poir. ssp. *eumacrorhiza* Pilger; *P. maritima* L. var. *communis* Williams, *P. maritima* var. *salsa* (Pallas) Pilger, *P. maritima* var. *serpentina* (All.) Pilger, *P. serraria* L.

Sect. 9. Novorbis Dcne. : *P. candollei* Rap.

Sect. 11. Lamprosantha Dcne. : *P. media* L.

Sect. 13. Oreades Dcne. : *P. atrata* Hoppe ssp. *saxatilis* (M. B.) Pilger.

Sect. 14. Gentianoides Pilger : *P. gentianoides* Sibth. et Smith.

Sect. 15. Bauphula Dcne. : *P. amplexicaulis* Cav.

Sect. 16. ARNOGLOSSUM Dcne. : *P. altissima* L.; *P. lagopus* L.; *P. lanceolata* L.

Sect. 17. LEUCOPSYLLIUM Dcne. : *P. aristata* Michx.

Sect. 18. HYMENOPSYLLIUM Pilger : *P. Bellardi* All.

Sous-genre PSYLLIUM (Juss.) Harms :

Sect. 19. PSYLLIUM (Juss.) Harms : *P. arborescens* Poir.; *P. cynops* L.; *P. indica* L.; *P. Psyllium* L.; *P. Webbii* Barnéoud.

Les échantillons ont été déterminés à l'aide de la monographie de R. Pilger (4). Dans certains cas, pour une même espèce, des essais sont effectués sur des lots d'individus de provenances diverses. Les résultats consignés se rapportent à 40 essais.

2. *Techniques.* — Les graines broyées ont été épuisées par l'alcool éthylique (70°) bouillant. Les extraits purifiés furent analysés par chromatographie sur papier en développant avec le mélange constitué de *n*-butanol (3), de pyridine (2) et d'eau (1,5) qui sépare de façon satisfaisante le plantéose du raffinose en 24 h. Le fractionnement des glucides a été fait par élution de bandes de chromatogrammes découpées entre zones témoins révélées par l'urée chlorhydrique. Le plantéose témoin a été préparé suivant la technique de Herissey (*loc. cit.*). La nature des glucides sur laquelle la chromatographie nous donne une indication a été confirmée par les pouvoirs rotatoires spécifiques et, avec plus de précision, par les hydrolyses acides et enzymatiques (β-fructosidase de levure). Les hydrolyses par les acides dilués ont été effectuées dans les deux conditions suivantes : 1° H_2SO_4, N à 100° pendant 1 h (hydrolyse forte); 2° H_2SO_4, 0,1 N à 100° pendant 20 mn (hydrolyse faible).

3. *Résultats.* — Les graines de toutes les espèces ou variétés analysées renferment du plantéose. Certaines espèces (*P. altissima*, *P. lanceolata*, *P. lagopus*, *P. Bellardi*) possèdent un deuxième galactoside dont le déplacement chromatographique est identique à celui du stachyose. Le pouvoir rotatoire ($+ 140° < [\alpha]_D < + 150°$), les hydrolyses acides et enzymatiques confirment cette identité. Ainsi, l'hydrolyse forte libère un mélange de glucose (1/4), fructose (1/4), et galactose (1/2). L'hydrolyse faible libère du fructose et un corps qui se déplace sur les chromatogrammes comme le manninotriose. On obtient le même résultat après une hydrolyse par la β-fructosidase.

Parallèlement, les nombres chromosomiques des espèces renfermant du stachyose ont été déterminés sur des méristèmes radiculaires. Ils sont conformes à ceux déjà signalés par de nombreux auteurs.

4. *Conclusions.* — A. On sait (5) (6), que les graines des plantains renferment une α-galactosidase capable, *in vitro*, d'assurer la synthèse du raffinose et du plantéose. Or, il ne nous semble pas que le raffinose existe dans les graines analysées, tout au moins en quantités comparables au plantéose. De plus, le polymère tétrasaccharide du plantéose, constitué

d'une molécule supplémentaire de galactose fixée à l'extrémité galactose par une liaison (1 → 6) est connu. Il a été nommé « sésamose » par S. Hatanaka (7) qui l'a rencontré dans les graines de *Sesamum indicum* L. Or, si ce glucide existe dans les graines des plantains, il s'y trouve en très faible quantité; il ne nous a pas été possible de l'y déceler. Ainsi, dans certaines espèces, on se trouve en présence d'un mélange galactosidique essentiellement constitué d'un trisaccharide et d'un tétrasaccharide (plantéose, stachyose) qui n'ont pas de parenté structurale.

B. Si la présence de plantéose dans les graines de plantains variés n'a qu'un intérêt très restreint au point de vue taxonomique, puisque ce galactoside semble se rencontrer chez toutes les espèces, il n'en est pas de même de la présence de stachyose chez *P. altissima*, *P. lagopus*, *P. lanceolata* et *P. Bellardi*. Les trois premières espèces sont vivaces et appartiennent à une même section bien caractérisée morphologiquement par la soudure des sépales antérieurs, la section *Arnoglossum* Dcne. Quant à *P. Bellardi*, en se basant sur des caractères morphologiques, Pilger a été amené à retirer cette espèce annuelle de la section *Leucopsyllium* Dcne. (jusqu'à présent sans stachyose) et à la placer dans la section *Hymenopsyllium* Pilger. De nouvelles recherches concernant les autres espèces de ces deux sections vont être entreprises afin de voir si l'absence de stachyose dans le premier cas, sa présence dans le second viennent appuyer nos résultats et les conceptions de Pilger.

Enfin, il faut remarquer que les espèces du sous-genre *Psyllium*, bien que très différentes de celles du sous-genre *Euplantago*, ne se distinguent pas de la plupart de ces dernières quant au plantéose (présent) et au stachyose (absent).

Ces premiers résultats montrent que les données biochimiques peuvent être considérées avec profit dans la taxonomie du genre *Plantago*.

(1) N. Wattiez et M. Hans, *Bull. Acad. Roy. Med. Belg.*, 8, 1943, p. 386-396.
(2) D. French, G. M. Wild, B. Young et W. J. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 709-712.
(3) H. Hérissey, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, n° 12, 1957, p. 1553-1555.
(4) R. Pilger, *Plantaginaceæ* in A. Engler et Diels, *D. Pflanzenreich*, 4, 1937, 466 pages.
(5) J. E. Courtois, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, n° 12, 1960, p. 1451-1466.
(6) J. E. Courtois, F. Petek et To-Dong, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, nos 7-8, 1960, p. 698-699.
(7) S. Hatanaka, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 82, 1959, p. 188-194.

(Laboratoire de Physiologie végétale,
Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dégradation oxydative de l'acide β-indolylacétique.* Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

En mettant en évidence la destruction, par voie enzymatique, de l'acide β-indolylacétique (ABIA), les premiers chercheurs insistèrent sur le caractère oxydasique de ces enzymes [1]. Certains travaux, pourtant, semblèrent démontrer que l'ABIA pouvait être dégradé par simple oxydation sans qu'interviennent nécessairement des oxydases déterminées [2]. L'existence des enzymes qui assurent la destruction de l'ABIA est pourtant indéniable, elle peut être démontrée de plusieurs façons :

1° par l'existence de véritables gradients enzymatiques [3];

2° par la différence d'activité d'extraits provenant de tissus jeunes et de tissus âgés [4].

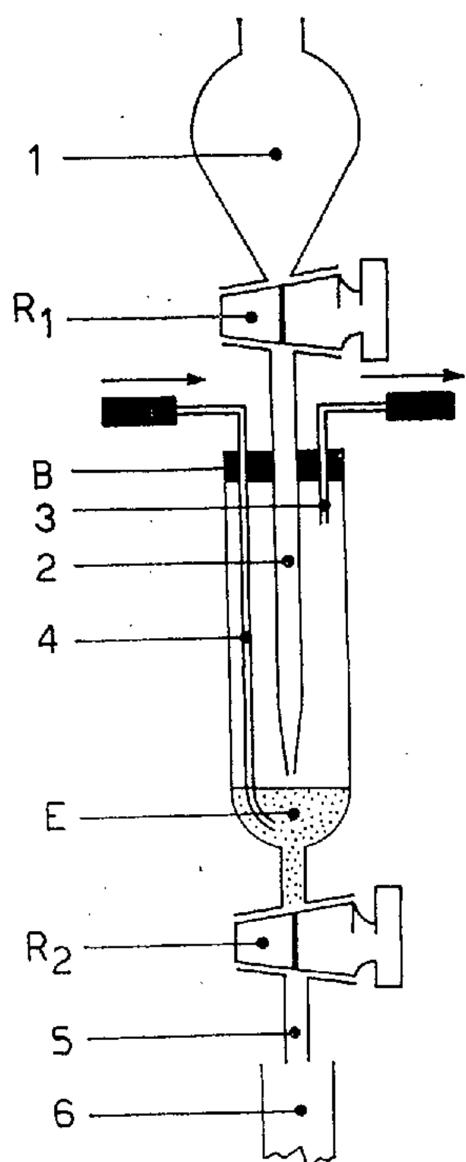
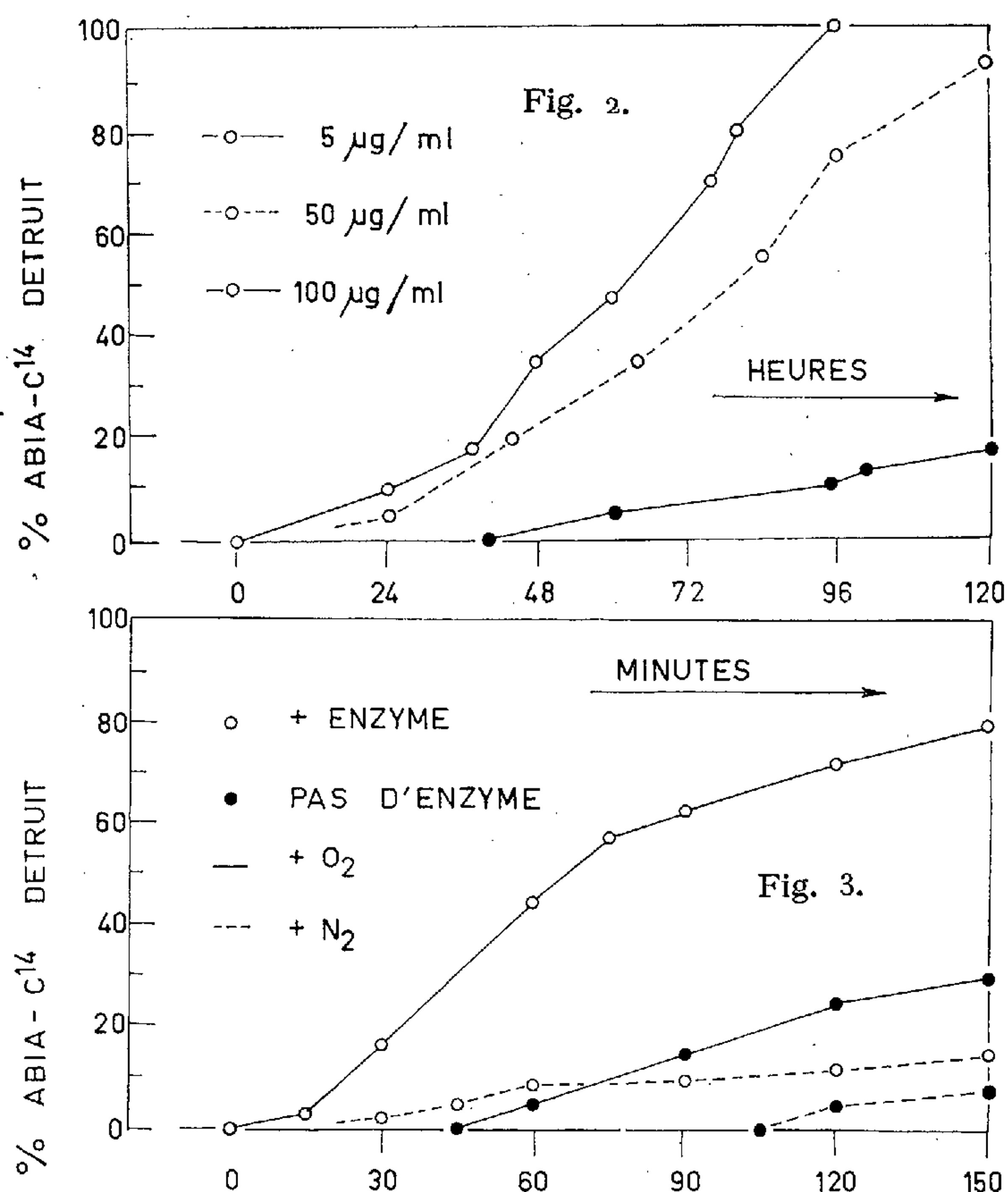


Fig. 1.



Dans les deux cas, la technique de préparation des extraits reste la même et il est évident que si des différences sont observées c'est précisément parce que l'extrait contient un système actif et responsable de la destruction de l'ABIA.

Comme nous avons utilisé de l'ABIA marqué ([5]) par du ^{14}C dans son noyau (position α du cycle), nous avons pu mettre au point une méthode d'analyse radiochromatographique ([6]) qui nous a permis d'étudier, avec une relative facilité, les produits résultant du catabolisme auxinique ([7]).

L'instrument suivant (*fig.* 1) nous a permis de réaliser les expériences dont il est fait mention dans cette Note. De l'ABIA (1) passe dans l'extrait (E) au travers de R_1. De l'oxygène ou de l'azote diffusent dans le milieu (4 et 3). Le mélange est récolté (en manœuvrant R_2) dans 6.

Dans une première série d'essais (obscurité, 26°C), nous avons déterminé la destruction de l'ABIA (à différentes concentrations) sans extrait enzymatique actif. Les résultats (*fig.* 2) indiquent que *spontanément*, en solution aqueuse, l'ABIA s'inactive progressivement et ceci d'autant plus que la concentration initiale est plus faible.

Comme des résultats semblables ont été obtenus dans notre laboratoire ([8]) avec de l'ABIA non marqué, cette dégradation ne saurait être uniquement attribuée à des effets de radiolyse.

Dans une seconde série d'essais, nous avons déterminé, pour une solution contenant 10 μg d'ABIA par millilitre, la destruction de ce composé en présence ou non d'enzyme, dans un milieu contenant ou non (azote) de l'oxygène. L'extrait est préparé selon notre technique ([9]) à partir de tissus de racines du *Lens* (50 mg tissus lyophilisés pour 2 ml de solution active. Les résultats (*fig.* 3) montrent que :

1° la destruction de l'ABIA est particulièrement forte en présence d'oxygène et d'enzyme;

2° sans enzyme, l'inactivation est plus faible et surtout s'il n'y a pas d'oxygène dans le milieu;

3° en présence d'enzyme, mais sans oxygène, la décomposition de l'ABIA reste pratiquement négligeable.

(1) P. Larsen, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 2, 1951, p. 169; S. A. Gordon, *Ann. Rev Plant. Physiol.*, 5, 1954, p. 341; P. M. Ray, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 81; P. E. Pilet, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 6, 1960, p. 119; P. E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 301-356.

(2) T. A. Steeves, G. Morel et R. H. Wetmore, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 543; W. R. Briggs, T. A. Steeves, I. M. Sussex et R. H. Wetmore, *Plant. Physiol.*, 30, 1955, p. 148.

(3) P. E. Pilet, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; P. E. Pilet, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 708; P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888.

(4) P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 66, 1957, p. 473; P. E. Pilet, *Plant growth regulation, Fourth intern. Conf.* The Iowa State Univ. press. Ames, 1961, p. 167.

(5) L. Pichat, M. Audinot et J. Mounet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 85.

(6) P. E. Pilet et P. Lerch, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 12, 1960, p. 213; P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 298.

(7) P. E. Pilet, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 766; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3634.

(8) M. Athanasiades-Mercanton, *Thèse*, Lausanne (sous presse); P. A. Siegenthaler, *Thèse*, Lausanne (sous presse).

(9) P. E. Pilet et G. Collet, *Physiol. Plantarum* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromatographique du contenu phénolique des prothalles de Filicinées.* Note (*) de Mme **Suzanne Laurent**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le contenu phénolique des prothalles de Filicinées comprend : un tanin essentiellement catéchique auquel sont associés des leucoanthocyanes et des groupements galloylés; de l'acide caféique, des acides chlorogéniques et, probablement, un acide coumarylquinique et de la rutine.

Depuis plusieurs années déjà, nous poursuivons l'étude des variations du contenu phénolique des cellules prothalliennes en fonction de diverses conditions de culture. Il était intéressant d'en préciser la constitution. Une première étude ([7]), faisant appel aux réactions spécifiques des tanins et à leurs caractères de solubilité, a permis de mettre en évidence : *a.* un tanin condensé de nature catéchique, qui constitue la partie essentielle des substances dosées; *b.* des traces de composés galliques aux réactions si faibles que leur existence restait douteuse; *c.* l'absence de tanin ellagique. La chromatographie sur papier a permis de préciser les notions précédentes.

A. Méthode. — 1. *Préparation des extraits tanniques* (Méthode de Bradfield et Penney) ([2]). — Après extraction par l'eau à 100° à l'autoclave, le contenu phénolique est précipité par l'acétate de plomb (solution saturée); le précipité lavé, mis en suspension dans le méthanol, est traité par l'hydrogène sulfuré; le plomb précipite sous forme de sulfure et les composés phénoliques restent en solution méthanolique. Celle-ci est concentrée jusqu'à formation d'un léger précipité — redissous dans quelques gouttes de méthanol — et chromatographiée. Dans certains cas, la solution d'extraction a été traitée plusieurs fois par l'acétate d'éthyle qui permet de séparer les tanins condensés des autres substances phénoliques. L'extrait à l'acétate est alors concentré. Comme la solution aqueuse résiduelle, il sera chromatographié.

2. *Technique chromatographique.* — *a.* Papier Whatman n° 1.

b. Solvants : Le système, préconisé par Roberts, Cartwright et Oldschool, a été généralement utilisé; (1) butanol-acide acétique-eau (4-1-2,2); (2) acide acétique à 2 %.

Pour préciser la nature de certains corps, des chromatogrammes ont été réalisés également avec : acide acétique-acide chlorhydrique-eau (30-3-1) ou solvant de Forestal (Bate-Smith) ([1]); eau seule (Cartwright et Roberts) ([3]).

Les chromatogrammes ont été équilibrés pendant 24 h.

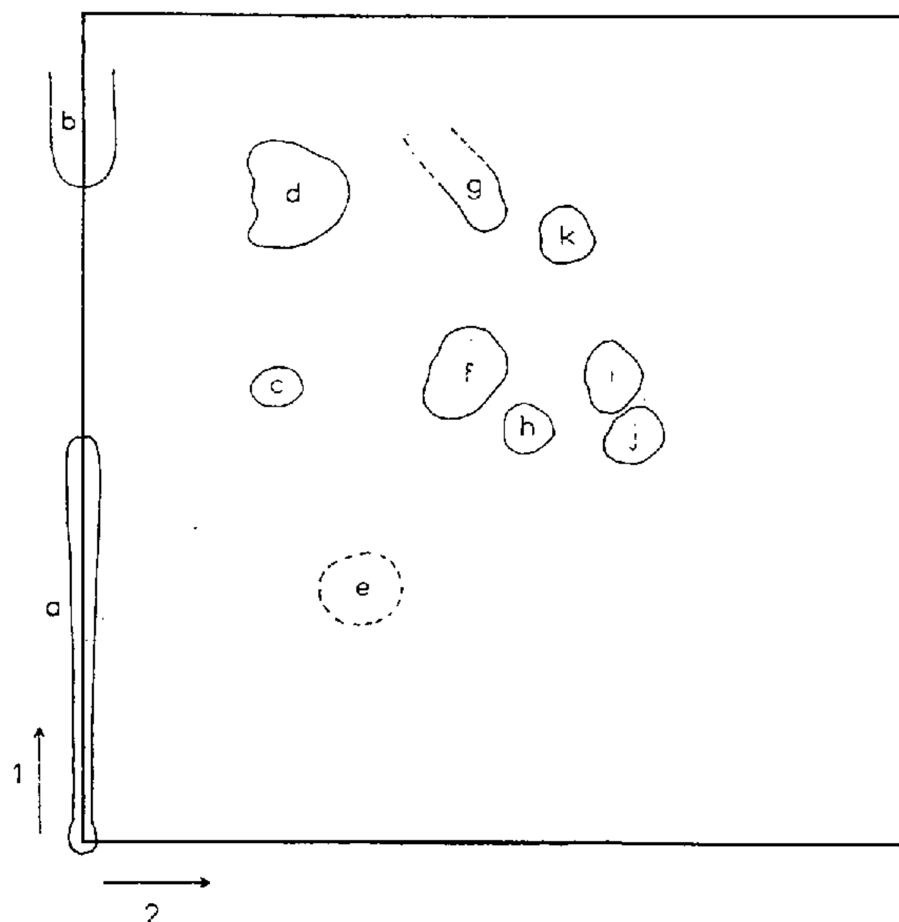
c. Observation des chromatogrammes :

α. Examen en lumière ultraviolette, soit direct, soit précédé de l'exposition aux vapeurs d'ammoniaque;

β. Révélation des chomatogrammes par :

— des réactifs généraux des composés phénoliques : benzidine diazotée : colorations brunes (Lison) [8]; chlorure ferrique + ferricyanure de potassium : colorations bleues (Hathway) [6];

— des réactifs des flavanols : vanilline chrlorhydrique : colorations roses avec les corps à groupements phloroglucinol (catéchines, leucoanthocyanes (Bate-Smith) [1]; diméthylaminobenzaldéhyde + acide sulfurique ou réactif de Joachimovitz : colorations rouges avec les catéchines (Gstirner et Bopp) [5];



— des réactifs des composés galliques : éthylène-diamine, cyanure de potassium : les deux réactifs donnent des colorations roses ou orangées avec les dérivés galloylés (Cartwright et Roberts) [3];

— des réactifs de l'acide caféique : chlorure d'aluminium puis exposition aux vapeurs d'ammoniaque : coloration bleue en ultra-violet; acide phosphotungstique + potasse alcoolique : coloration jaune léger passant au jaune vif en ultraviolet; permanganate de potassium : virage au jaune en lumière ordinaire (Dietermann, Yang, Nakagawa, Wender) [4];

— un réactif des acides chlorogéniques : nitrite de sodium + acide acétique + soude normale : colorations rouge cerise avec les acides chlorogéniques, divers autres esters caféiques et certains *o*-dihydroxyphénols (Roberts et Wood) [10].

d. Contrôle de l'identité des spots : Un certain nombre de substances témoins ont été utilisées : *d*-catéchine, *l*-épicatéchine, acide gallique, acides caféique et chlorogénique, rutine, qui, ajoutés à certains extraits, ont permis d'y vérifier la présence de la substance recherchée.

B. Résultats. — Ils ont été résumés dans le chromatogramme-type de l'extrait brut qui indique les positions relatives des diverses taches (n'y figurent que les taches phénoliques, colorées par la benzidine).

Ont pu être identifiés :

— *le tanin condensé* représenté par la traînée *a* dans le solvant 1 et migrant à peine dans le solvant 2, qui offre à la fois les réactions des catéchines et des leucoanthocyanes. Une coloration orangée à l'éthylènediamine révèle aussi la présence de groupements galloylés. Non soluble dans l'acétate d'éthyle, il ne se retrouve pas sur les chromatogrammes d'extraits à l'acétate;

— *l'acide caféique*, représenté par la tache *d*, qui en fournit les diverses réactions. Son identité a pu être confirmée par comparaison avec l'acide caféique témoin : même aspect des taches, similitude des R_f dans le solvant de Forestal et l'eau (tache *d* : 0,74-0,25; acide caféique : 0,78-0,24);

— *quatre acides chlorogéniques :* les taches *f*, *h*, *i*, *j*, reconnues grâce à leur disposition caractéristique, leurs R_f voisins de ceux que fournissent Roberts, Cartwright et Oldschool, leurs caractères de fluorescence. Confirmation en a été fournie par le réactif au nitrite de sodium (coloration rouge cerise), et l'emploi d'acide chlorogénique témoin.

L'identité des taches *c*, *g*, *k*, faute de réactions spécifiques, est moins certaine. — La tache *c* présente les R_f et l'aspect en ultraviolet de la *rutine* (quercétine-3-rhamnoglucoside). Ces critères sont vérifiés par l'emploi de rutine témoin. — La tache *g* possède les mêmes caractères de fluorescence que l'acide caféique. Seul le R_f dans le solvant 2 est différent. Il semble qu'il s'agisse d'un corps très voisin.

— La tache *k*, de fluorescence violette stable en présence d'ammoniaque, occupe une position correspondant à un *acide coumarylquinique*. Le produit pur n'a pas été trouvé dans le commerce.

La tache *e*, non fluorescente et de nature catéchique, n'a pu être identifiée. Cependant, le fait que le solvant 2 seul le sépare du tanin catéchique suggère qu'il s'agit sans doute d'un produit d'hydrolyse de ce dernier par l'acide acétique du solvant. Cette tache a été signalée par Roberts, Cartwright et Oldschool [9] qui en ont noté les caractéristiques mais ne l'ont pas identifiée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. C. Bate-Smith, *Sc. Proc. roy. Dublin Soc.*, 27, n° 6, 1956, p. 165.

(2) A. E. Bradfield et M. Penney, *J. Soc. chem. Ind.*, 63, 1944, p. 300.

(3) R. A. Cartwright et E. A. H. Roberts, *J. Sc. Food and Agric.*, 5, 1954, p. 593.

(4) L. J. Dietermann, C. H. Yang, Y. Nakagawa et S. H. Wender, *J. org. Chem.*, 24, n° 8, 1959, p. 1134.

(5) F. Gstirner et A. Bopp, *Arch. Pharm. Dtsch.*, 290, n° 7, 1957, p. 330.

(6) D. E. Hathway, *Biochem. J.*, 70, n° 1, 1958, p. 34.

(7) S. Laurent, *Rev. gén. Bot.*, 68, 1961, p. 417.

(8) L. Lison, *Histochimie et cytochimie animales*, Gauthier-Villars, Paris, 1953, p. 416.

(9) E. A. H. Roberts, R. A. Cartwright et M. Oldschool, *J. Sc. Food and Agric.*, 8, n° 2, 1957, p. 72.

(10) E. A. H. Roberts et D. J. Wood, *Biochem. J.*, G. B., 53, n° 2, 1953, p. 332.

(*Laboratoire de Biologie végétale* n° 5, *Sorbonne*.)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Confirmation de la nature virale du court-noué de la vigne par des essais de thermothérapie sur des cultures* in vitro. Note (*) de Mme **Rose Galzy**, transmise par M. Louis Emberger.

Des pousses de *Vitis rupestris* Scheele var. *rupestris* du Lot, court-nouées, cultivées *in vitro* pendant 90 jours à 35° ne présentent plus les symptômes de la maladie, en particulier les déformations foliaires; ramenées à 20°, elles se comportent depuis cinq mois comme les témoins sains. Ce résultat confirme l'opinion émise par Branas, dès 1948, concernant la nature virale du court-noué.

On sait que le court-noué de la vigne est une maladie qui tend à se répandre dans les diverses régions viticoles. A l'heure actuelle, certains cépages sont entièrement court-noués.

La nature des symptômes les plus apparents (1) (mosaïque, panachure, double-nœuds, fasciations, déformations foliaires), ainsi que la transmission par la greffe, ont conduit les auteurs à conclure à une infection virale (2) ou même à plusieurs (3). Il était donc rationnel d'éprouver l'action de la chaleur sur des vignes court-nouées, puisque d'autres espèces végétales atteintes de viroses (canne à sucre, pêcher, fraisier) ont pu être guéries par cette méthode (4), (5), (6).

La technique que nous avons utilisée a consisté à cultiver *in vitro*, à diverses températures, des boutures à un « œil ». Celles-ci ont été prélevées au mois de juillet sur un pied malade de *Vitis rupestris* Scheele (var. *rupestris* du Lot) (7) placé sous ombrage, pour accélérer sa croissance. Après stérilisation, les boutures ont été implantées sur un milieu gélosé nutritif (8).

A 20°, tous les bourgeons cultivés dans ces conditions ont débourré, mais la moitié seulement a survécu, les boutures correspondantes s'étant enracinées, les autres non. Les jeunes pousses émises présentent nettement les déformations foliaires caractéristiques de la maladie. D'autre part, des boutures à une feuille, prélevées sur ces pousses néoformées et plantées sur un milieu gélosé, sont incapables de produire des racines. Il se forme généralement un cal à la base de la bouture, et le bourgeon ne se développe pas.

Le comportement des cultures qui ont été maintenues pendant trois mois à 35° est très différent. Nous avons pu constater que les nouvelles feuilles formées à cette température ont une forme identique à celles produites à 20° par des bourgeons provenant de pieds sains. En outre, les boutures prélevées sur ces cultures et placées à 20°, comme dans l'expérience précédente, s'enracinent dans 85 % des cas, et le bourgeon axillaire de la feuille donne naissance à un rameau. Celui-ci ne présente pas les symptômes du court-noué et peut, à son tour, être bouturé. Ces plantes,

issues des cultures à 35°, se comportent exactement comme les témoins sains; elles paraissent donc guéries (*fig.* 1). Ce résultat confirme l'origine virale du court-noué de la vigne.

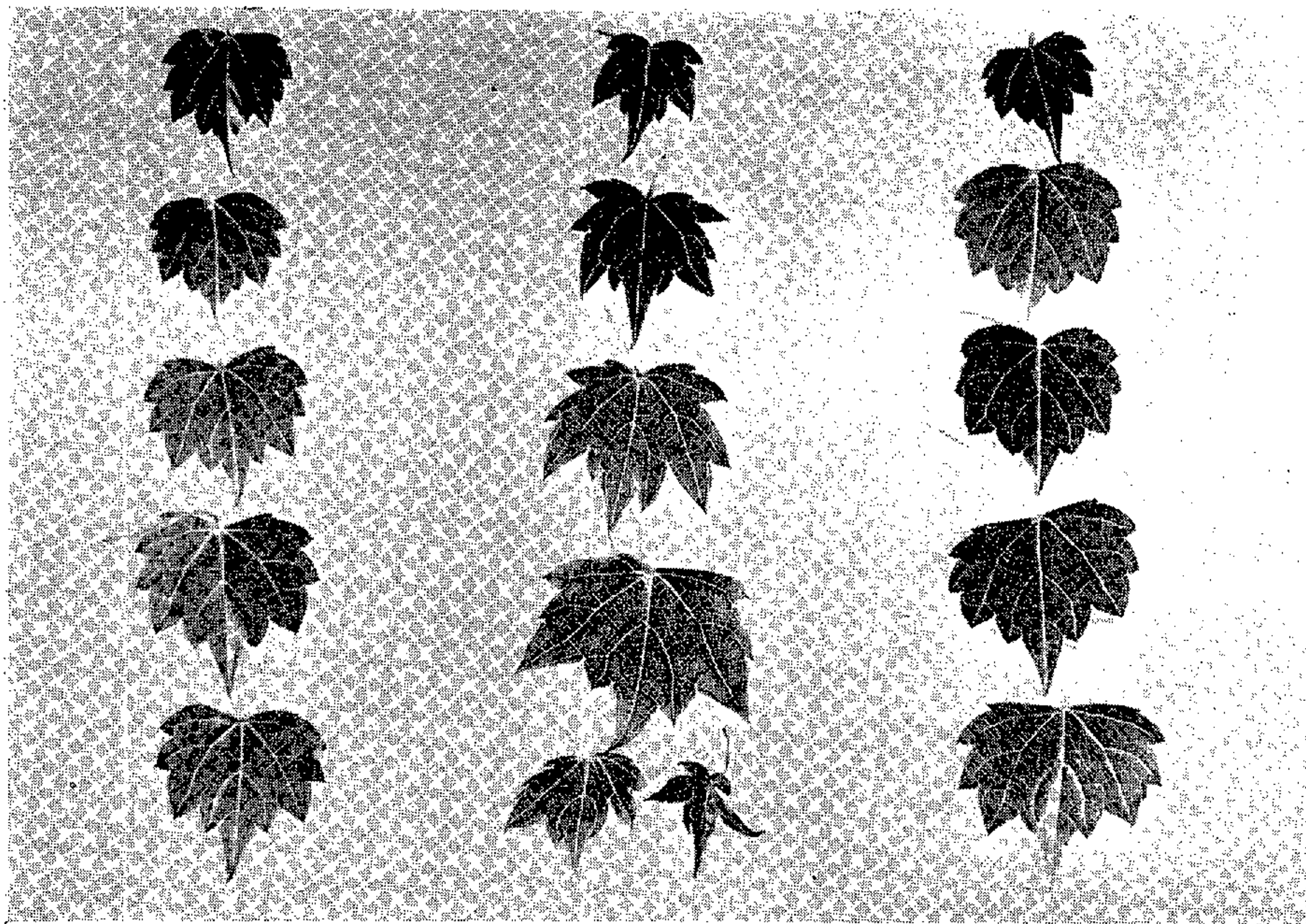


Fig. 1. — Feuilles prélevées sur des plantes en culture *in vitro*.

A gauche, plantes saines cultivées constamment à 20°.
Au centre, plantes malades cultivées constamment à 20°.
A droite, plantes obtenues à 20°, à partir de boutures prélevées sur des plantes malades ayant séjourné pendant trois mois à 35°.

Afin d'étudier leur comportement dans des conditions normales de culture, certaines d'entre elles ont été repiquées sur du sable, préalablement passé à l'autoclave, et imbibé de solution nutritive. Ainsi maintenues dans un milieu évitant leur réinfection par des vecteurs naturels, ces plantes ont continué leur croissance depuis trois mois, sans présenter de symptôme de la maladie. A leur stade actuel de développement elles ressemblent beaucoup à de jeunes plants de semis. Il faut évidemment poursuivre leur observation, jusqu'à ce qu'elles aient pris l'aspect de plantes adultes, pour s'assurer que leur guérison est bien définitive. Cependant, on doit noter, dès maintenant, la régularité des résultats obtenus et leur persistance (cinq mois).

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) L. Ravaz, *Ann. École Nat. Agr. Montpellier*, 14, 1900, p. 295-314.
(2) J. Branas, *C. R. Acad. Agr.*, 34, 1948, p. 301-302.
(3) A. Vuittenez, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 515.
(4) G. Wilbrink, *Arch. Suikerind. Ned. Indie*, 31 janvier 1923.

(5) L. O. KUNKEL, *Phytopath.*, 25, 1935, p. 24.

(6) B. KASSANIS, *Ann. Appl. Biol.*, 41, 1954, p. 470.

(7) Cette souche présentait une mosaïque intense, des déformations foliaires, des fasciations et des double-nœuds, mais elle était indemne de panachure.

(8) Le milieu de culture utilisé est le suivant :

Solution de Knop à la dilution 1/2	1000 ml
Solution de Berthelot	0,5 ml
Saccharose	15 g
Gélose	8 g

	Concentration.
Thiamine	10^{-6}
Pyridoxine	10^{-6}
Acide nicotinique	10^{-6}
Panthoténate de calcium	10^{-6}
Inositol	10^{-5}
Biotine	10^{-8}

pH 6,5

(*Institut de Botanique de Montpellier :*
Laboratoire R. Nozeran
et *Centre de Recherches Agronomiques du Midi :*
Laboratoire J. Branas.)

CYTOLOGIE. — *La dynamique de l'appareil achromatique et ses relations avec la dynamique de la segmentation dans l'œuf d'Urodèle.* Note de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Pendant les mitoses de segmentation, les centres cellulaires exercent alternativement une double fonction de fibrillogenèse interne ou fusoriale, et de fibrillogenèse externe ou astérienne, périodes séparées par les courtes phases d'équilibre intercinétique et métaphasique. Ces phénomènes conditionnent des réactions de contraction des membranes nucléaire et cellulaire.

L'analyse des mitoses pendant la segmentation de l'œuf d'Urodèle [1] nous révèle que l'appareil achromatique possède à ce moment une double fonction, celle du fuseau, polarisé en vue de la division et de la répartition des chromosomes, mais aussi celle de l'aster, qui intervient dans l'orientation et l'organisation du cytoplasme. Cette seconde fonction est généralement oubliée; du reste elle ne se manifeste plus guère dans les mitoses ultérieures de l'embryon ou de la larve en développement. Au cours de la segmentation, les deux fonctions s'exercent alternativement, *chacune pendant une moitié du cycle mitotique* : elles correspondent à deux périodes, à peu près d'égale durée (40 mn), mais *de sens inverse*, séparées par de courtes phases d'équilibre (5 mn environ) :

1° depuis le début de l'anaphase jusqu'à la fin de la télophase, une période d'*orientation du cytosquelette dans les hémisphères polaires et de régression des fibres fusoriales* (*fibrillogenèse externe astérienne, cytoplasmique ou hémisphérique*);

2° depuis le début de la prophase jusqu'au milieu de la métaphase, *une période de désorientation des fibres hémisphériques et d'orientation des fibres fusoriales* (*fibrillogenèse interne ou fusoriale*), synchronisée avec les transformations internes du noyau et pendant laquelle la membranogenèse de la cloison continue;

3° entre la première et la seconde un *équilibre intercinétique*;

4° entre la seconde et la première un *équilibre métaphasique*.

Il y a donc deux vagues d'*orientation moléculaire*, l'une vers la membrane, l'autre vers l'équateur, qui se déplacent en sens inverse; elles correspondent chacune à une *polarisation inverse du centre cellulaire* et sont suivies de vagues de désorientation, du côté opposé par rapport à ce dernier.

1° Pendant la *période de fibrillogenèse externe astérienne ou hémisphérique*, les centres cellulaires, *polarisés vers l'extérieur*, stimulent la formation de macromolécules fibreuses depuis la centrosphère jusqu'à la membrane cellulaire. Ces fibres pénètrent au-delà de l'hyaloplasme dans le vitellus et l'on peut suivre leur progression sur les coupes grâce à leur affinité pour le bleu de méthyle. Au début la limite extrême de leur extension sépare deux zones, l'une interne de cytoplasme orienté, l'autre externe

de cytoplasme non encore orienté : dans les œufs mal fixés celle-ci se dissocie très facilement, tandis que celle-là reste toujours cohérente et compacte. La « croissance » de ces fibres est due à une orientation par liaison de molécules déjà en place, appartenant au cytosquelette (« réseau bleu intravitellin ») et probablement la diminution concomittante du volume de la centrosphère est en relation avec un déplacement de matériel vers les fibres en formation.

En même temps, la zone de régression des molécules, précédemment orientées, du fuseau se déplace de l'équateur vers les pôles. Cette régression se fait par pelotonnement et enchevêtrement du matériel fibrillaire; elle est moins accentuée dans l'axe de la mitose, de telle sorte que les hémi-fuseaux en régression forment deux cônes opposés par le sommet. En arrière et sur les côtés *une zone d'hydratation apparaît.*

2° A la fin de l'*équilibre intercinétique* (envisagé ici du seul point de vue de l'appareil achromatique) *des contractions de la membrane* accompagnent la formation *du nouveau sillon et de la nouvelle cloison* :

a. les nouvelles liaisons intermoléculaires, qui conditionnent l'extension de cette membrane et de cette nouvelle cloison, peuvent être déterminées par un facteur semblable à celui qui crée l'expansion des fibres astériennes aux dépens d'un réseau préexistant dans le vitellus; la membranogenèse ne serait donc que la continuation de la fibrillogenèse externe;

b. d'autre part les contractions de la membrane, après l'arrivée à son contact de fibres en expansion qui régressent aussitôt, peuvent être rapprochées de l'invagination du sillon au contact du mur vitellin ([2]); elles sont rendues possibles par la régression des fibrilles cytoplasmiques.

Ces deux mécanismes peuvent s'encadrer dans les résultats expérimentaux cités par Fautrez ([3]); leur dualité explique la complexité du mécanisme de la cytodiérèse et l'existence de « vagues de clivage » (Sirakami) ([4]).

3° Pendant la période de *fibrillogenèse interne ou fusoriale* tout le système s'inverse complètement, *le centre cellulaire est polarisé vers l'intérieur*, l'orientation moléculaire se fait vers l'équateur. En même temps la centrosphère grossit; les contractions de la membrane et la « vague de clivage » continuent. La ligne de régression des fibres hémisphériques se rapproche de plus en plus des pôles : c'est au niveau de cette ligne que se voient maintenant les pelotonnements et enchevêtrements de fibres. Au début de la métaphase elle atteint la limite de l'hyaloplasme, qui est particulièrement nette à ce moment; le cytoplasme vitellin est alors totalement désorienté et « déconnecté » par rapport à l'aster.

A la prémétaphase le noyau diminue de volume par contraction de sa membrane; celle-ci devient plus perméable et laisse échapper du liquide (zone claire périnucléaire), après quoi elle disparaît. Cette *contraction de la membrane nucléaire* au contact des fibres du fuseau rappelle celle de la membrane cellulaire au contact des fibres hémisphériques; elle est due

probablement à un mécanisme semblable, mais elle a des conséquences toutes différentes.

4° L'*équilibre métaphasique* suit la rencontre des deux groupes de fibrilles en progression vers l'équateur; il est rompu par la reprise de l'attraction polaire, qui précède la division des centromères.

Nous ne connaissons pas de faits analogues dans d'autres groupes, si ce n'est ce qu'on peut voir dans les photographies de mitoses isolées par Mazia et Zimmerman ([5]) de l'œuf d'Echinoderme [comparer la métaphase (*fig.* 3) à l'anaphase (*fig.* 5)].

Le caractère essentiel des mitoses de segmentation réside donc dans le fait que l'*appareil achromatique n'a pas seulement une fonction nucléaire*, mais aussi une *fonction d'organisation architecturale du cytoplasme et de la membrane*, qu'il assure par intermittence.

Quand ces fonctions cytoplasmiques cesseront, à la fin de la segmentation, alors seulement la membrane cellulaire, définitivement désolidarisée d'avec l'architecture fibrillaire du cytosquelette, sera suffisamment souple pour permettre les glissements de cellules et les migrations en masse, qui rendront possible l'invagination gastruléenne.

([1]) P. Sentein, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 547.
([2]) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
([3]) J. Fautrez, *Bull. Soc. Zool. de Fr.* (sous presse).
([4]) K. Sirakami, *Mem. Fac. Liber. Arts Educ. Yamanashi Univ.*, 1958, n° 9, p. 182, et n° 10, p. 125.
([5]) D. Mazia et A. M. Zimmerman, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 138.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Diminution de la fertilité du Rat soumis à un traitement chronique de niamide.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration chronique de niamide abaisse la fertilité du Rat. La gestation est interrompue dans 92 à 96 % des cas lorsque les deux parents sont traités, dans 96 % des cas lorsque le mâle seul est traité et dans 65 % lorsque c'est la femelle qui est traitée.

Poursuivant nos recherches sur les corrélations neuro-endocrines du Rat nous avons récemment montré ([1]) que la niamide — (pyridinyl-4)-1 phényl-8-dioxo-1.6 triaza-2.3.7 octane — stimulant de l'activité nerveuse, retentit sur la sphère génitale. Cet inhibiteur de la monoamine-oxydase, qui a donné des résultats très intéressants dans le traitement de nombreuses maladies nerveuses, perturbe le cycle œstral de la Ratte en provoquant une kératinisation vaginale presque continue. L'ovaire et l'utérus s'atrophient, la diminution pondérale peut atteindre 30 à 40 % et le lobe antérieur de l'hypophyse présente une légère réaction basophile.

Chez le mâle, la structure morphologique des gonades et du tractus génital n'est par contre pas modifiée mais au niveau du lobe antérieur de l'hypophyse on observe une importante augmentation des grandes cellules basophiles fortement granulées. Par ailleurs le mâle semble plus sensible à la stimulation nerveuse que la femelle car au cours des traitements chroniques on observe des crises d'excitation sporadiques et une tendance à montrer des réflexes d'accouplement.

Robson et Botros (1961) ([2]) ont également constaté que les inhibiteurs de la monoamine-oxydase, de même que la 5-hydroxytryptamine, ont une action inhibitrice sur les glandes génitales du Rat et de la Souris. Ils retardent chez la femelle impubère l'ouverture du vagin et chez l'adulte déterminent une atrophie ovarienne.

En vue de déterminer la signification des perturbations ovariennes et nous référant aux observations faites avec la réserpine ([3]), nous avons examiné l'influence de la niamide sur la reproduction.

Nous avons utilisé des rattes Wistar adultes des deux sexes; les femelles étaient des primipares d'un poids moyen de 200 g, les mâles pesaient 300 g. Les animaux ont été maintenus à une température constante de 22° et la niamide a été additionnée à la nourriture à raison de 80 mg par kilogramme d'animal.

Dans une première expérience les femelles ont été traitées pendant deux mois avant l'accouplement, les mâles pendant cinq mois. Ensuite pendant 20 nuits consécutives les femelles sont mises aux mâles. Dans une deuxième expérience les femelles furent traitées quatre mois avant l'accou-

plement et les mâles sept mois. La mise au mâle a été répétée pendant 45 nuits consécutives.

Dans les deux expériences un frottis vaginal quotidien est pratiqué pour toutes les femelles, la découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation. Les frottis vaginaux sont par la suite continués jusqu'à la mise bas ou la réapparition d'un œstrus.

Au cours de la première expérience, nous avons constaté comme l'indique le tableau que si les deux procréateurs étaient traités, environ 1/3 des femelles s'accouplent mais la gestation évoluait jusqu'à terme dans 8 % des cas seulement. Les nouveau-nés étaient de taille normale et aucun ne présentait d'anomalie macroscopiquement décelable.

Influence de la niamide sur la reproduction.

Première expérience.

	Croisements (%).	Œstrus (%).	Résorption (%).	Mise bas (%).
♀ niamide × ♂ niamide	34	92	0	8

Deuxième expérience.

	Croisements (%).	Œstrus (%).	Résorption (%).	Mise bas (%).
♀ niamide × ♂ niamide	74	92	4	4
♀ témoin × ♂ niamide	70	92	4	4
♀ niamide × ♂ témoin	100	56	8,7	35

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Spector (1960) [4] chez la Souris et le Rat. En traitant les deux procréateurs seulement 24 h avant ou au moment de l'accouplement et en poursuivant le traitement pendant toute la gestation, il observe une importante diminution de la fertilité allant, pour les fortes doses, jusqu'à la stérilité. L'interruption de la gestation pourrait selon Spector être due au déséquilibre hormonal de la mère ou à des modifications vasculaires au niveau du point d'implantation.

Les réactions des glandes génitales des animaux mâles et femelles traités par la niamide rendait plausible cette interprétation. Cependant, pour connaître le rôle respectif des deux procréateurs dans cet abaissement de la fertilité, il nous a semblé nécessaire de compléter l'expérience en utilisant un seul procréateur traité.

Dans ces conditions et contrairement à l'attente, on observe (*voir* tableau) que lorsque la femelle est seule traitée, la gestation évolue jusqu'à terme dans 35 % des cas. Les animaux mettent bas des petits apparemment normaux. Des croisements inverses entre femelle témoin et mâle traité par la niamide ne donnent que 4 % de mise bas, chiffre analogue à celui obtenu lorsque les deux parents sont traités.

Les raisons de la diminution de la fertilité du mâle n'ont pu être déterminées car l'examen histologique ne révèle pas de modifications structurales au niveau du testicule ou des glandes annexes. Les spermatozoïdes prélevés

dans l'épididyme ne présentent aucune altération et ont sensiblement la même mobilité que ceux des témoins.

Donnée de façon chronique, la niamide est parfaitement bien supportée, la croissance se poursuit normalement mais l'activité génitale est fortement perturbée et la fertilité se trouve considérablement abaissée.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3882.

(2) J. M. Robson et M. Botros, *J. Endocrin.*, 22, 1961, p. 165.

(3) H. Tuchmann-Duplessis, R. Gershon et L. Mercier-Parot, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1007.

(4) W. G. Spector, *Nature*, 4736, 1960, p. 515.

(Laboratoire d'Emrybologie, Faculté de Médecine, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Facteurs physicochimiques intervenant dans la perméabilité de la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale.* Note de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La concentration ionique, et la concentration moléculaire de certaines substances ayant le caractère de donneur d'électron, telles que le diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPN-H) et surtout la chlorpromazine, représentent les facteurs physicochimiques les plus actifs dans les variations de perméabilité observables expérimentalement au niveau de la membrane des mitochondries isolées du cortex cérébral du Rat.

Nos recherches antérieures ([1]), ([2]) ont montré que la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale du Rat possède une structure spécifique conférant à ces particules, lorsqu'elles sont mises en suspension dans des solutions de composition chimique définie, une stabilité physicochimique élevée. Ces résultats ont été confirmés par Hebb ([3]) dans une monographie et, récemment, par Spirtes ([4]). Les mitochondries cérébrales isolées ne sont pas aussi sensibles, osmotiquement, que celles isolées du foie notamment, car leur déformation n'apparaît pas aussi aisément sous l'action de solutions hypertoniques et hypotoniques, ou sous l'action de certains facteurs biochimiques non définis de perméabilité.

La Note présente résume les résultats obtenus au cours d'un grand nombre d'expériences, exécutées dans des conditions techniquement rigoureuses, nous permettant d'établir, avec certitude, une classification des facteurs physicochimiques influençant la perméabilité de la membrane des mitochondries isolées de l'écorce cérébrale du Rat.

Méthodes. — La fraction mitochondriale du cortex cérébral du Rat (femelles appartenant à la race Wistar) a été isolée suivant la technique récente de Voss, Campello et Bacila ([5]), en utilisant leur milieu mannitol-saccharose ainsi constitué : mannitol (0,21 M), saccharose (0,075 M), Tris (trihydroxyméthylaminométhane) (0,01 M) et EDTA (éthylène-diamine-tétraacétate, sel disodique) (0,1 mM) avec un pH final de 7,4 (HCl). Les particules isolées ont régulièrement montré, par la méthode manométrique de Warburg, une activité respiratoire de contrôle convenable, en présence de succinate ou de α-glycérophosphate de sodium comme substrat.

En ce qui concerne les recherches photométriques, les mitochondries, provenant de 0,9 g de cortex cérébral frais, ont été mises en suspension dans 1 ml de milieu mannitol-saccharose (pH 7,4). Cette suspension a été stockée au froid et utilisée dans les 2 h suivant l'isolement. 50 μl de cette suspension stock ont été versés dans 4,5 ml de solution tamponnée à un pH compris entre 5,5 et 8,0 maintenue à 20° C et renfermant les diverses substances éprouvées. Nous avons toujours pris comme base de référence la suspension diluée obtenue comme ci-dessus dans 4,5 ml de milieu mannitol-saccharose (pH 7,4) à 20°C, correspondant à une densité optique initiale

de 0,400 à 0,500, dans une cuve à faces parallèles de 1 cm de trajet optique, pour une longueur d'onde de 520 mμ (spectrophotomètre de M. Jean et R. Constant). La première lecture a été faite 30 s après l'addition des mitochondries et la variation de la densité optique a été suivie pendant 10 mn.

Dans le but de contrôler la pureté de nos isolements ainsi que de préciser les données photométriques, nous avons régulièrement procédé à des observations au microscope à contraste de phase.

Résultats expérimentaux. — *a.* L'abaissement du pH de 8,0 à 7,4 (tampon Tris 0,02 M) provoque une diminution de la pénétration de l'eau dans les particules, et, à pH 5,5 (tampon histidine 0,02 M) on observe une agglutination immédiate des mitochondries qui apparaissent optiquement très denses.

b. Les solutions d'électrolytes suivants : KCl (0,15 M), $CaCl_2$ (0,0001 à 0,001 M), $MgCl_2$ (0,0001 à 0,001 M), Na_2HPO_4 (0,001 à 0,01 M) préviennent le gonflement des mitochondries, et, à la concentration la plus élevée, provoquent leur agglutination rapide.

c. Les solutions de saccharose de 0,05 à 0,40 M sont peu actives dans la prévention du gonflement des particules; les substrats oxydables, tels que les acides pyruvique, succinique, fumarique à la concentration de 0,001 M, l'acide γ-aminobutyrique (0,0001 à 0,001 M), n'ont aucune action préventive.

d. L'acide adénosine-triphosphorique (ATP) (0,001 M) n'a aucune action.

e. Les agents de découplage des réactions de phosphorylation oxydative tels que le 2.4-dinitrophénol (0,0001 M) et l'acide de sodium (0,001 M) n'ont aucune action.

f. Le cyanure de potassium (0,0005 M) n'a aucune action.

g. Des détergents comme la saponite (10 cg %) ou comme le Lensex LA-70 (détergent anionique) (20 mg %) provoquent une pénétration d'eau accrue dans les mitochondries.

h. Le diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPN-H) (0,0001 à 0,001 M) prévient activement le gonflement des particules.

i. La chlorpromazine (0,00001 à 0,00002 M) prévient activement la pénétration d'eau à l'intérieur des mitochondries et provoque, à la concentration la plus élevée, une agglutination rapide et intense des particules optiquement très denses.

Conclusions. — De l'ensemble de ces résultats expérimentaux il apparaît nettement que l'influence de la concentration en ions hydrogène et métalliques est capitale dans la perméabilité de la membrane des mitochondries cérébrales. Les agents de découplage des réactions de phosphorylation oxydative, ainsi que les inhibiteurs des réactions oxydatives, n'ont aucune influence sur la structure mitochondriale. Mais, deux molécules, le diphosphopyridine-nucléotide réduit et la chlorpromazine, sont des agents actifs

en empêchant la pénétration de l'eau dans les particules cérébrales, provoquant même, en ce qui concerne la chlorpromazine, leur agglutination immédiate. Le diphosphopyridine-nucléotide a été montré comme étant un bon donneur d'électron (6), (7), et, récemment, le caractère exceptionnellement grand de donneur d'électron a été mis en évidence pour la molécule stable de chlorpromazine (8), (7). Est-ce dans cette propriété qu'il faut rechercher l'origine de l'action de cette drogue au niveau de la structure sub-cellulaire?

(1) J. Gayet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2412.
(2) J. Gayet, *Nature*, 182, 1958, p. 941.
(3) C. O. Hebb, *Intern. Rev. Neurobiol.*, 1, 1959, p. 165.
(4) M. A. Spirtes, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 4, 1961, p. 71.
(5) D. O. Voss, A. P. Campello et M. Bacila, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 4, 1961, p. 48.
(6) E. M. Kosower et P. E. Klinedinst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3493 et 3497.
(7) A. Szent-Györgyi, *Introduction to a Submolecular Biology*, Academic Press, New York, 1960.
(8) G. Karreman, I. Isenberg et A. Szent-Györgyi, *Science*, 130, 1959, p. 1191.
(9) Le Lensex LA-70 et le chlorhydrate de Largactil nous ont été donnés respectivement par les Société Shell, Saint-Gobain et Spécia.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE. — *Potentiel de membrane et potentiel d'action de la fibre musculaire squelettique du Rat surrénalectomisé.* Note (*) de MM. **Jean Laplaud** et **Yves-Michel Gargouil**, présentée par M. Léon Binet.

La surrénalectomie entraîne, chez le Rat, une diminution notable de la polarisation « membranaire » et un ralentissement important de la vitesse des différentes phases de la réponse intracellulaire.

Dans le cadre d'une étude concernant le rôle éventuel des sécrétions hormonales dans le fonctionnement de la fibre musculaire squelettique, nous avons déjà montré que les hormones thyroïdiennes peuvent intervenir dans les phénomènes responsables de l'électrogenèse élémentaire ([1]). Nous nous sommes intéressés, dans le présent travail, à l'activité électrique de la fibre musculaire squelettique du Rat surrénalectomisé.

L'expérimentation porte sur 12 rats Wistar mâles, répartis en deux lots, six animaux témoins et six animaux surrénalectomisés, maintenus dans les mêmes conditions d'habitat et de régime. Les animaux récemment opérés et les témoins correspondants reçoivent en particulier une eau de boisson additionnée de chlorure de sodium à 1 % pendant sept jours. 36 h après cessation de l'administration de boisson salée, les animaux sont anesthésiés et placés dans un thermostat. Les portions superficielles des muscles pectoralis major droit et gauche sont alors mises à nu et recouvertes d'huile de paraffine.

La mesure du potentiel de membrane et l'enregistrement des potentiels d'action sont réalisés par l'intermédiaire de microélectrodes « flottantes » et d'un montage électronique changeur d'impédance à grande stabilité. Le circuit de mesure comprend une électrode impolarisable et un fil d'argent chloruré, qui assure la connection entre la microélectrode et la grille du tube électromètre. Un dispositif à relai électromagnétique permet d'obtenir à chaque instant le potentiel de référence zéro. L'activité électrique intracellulaire est enregistrée sur l'écran d'un oscillographe cathodique, dont la vitesse de balayage, rigoureusement contrôlée à l'aide d'un générateur étalon, est de 1 cm pour 200 μs. La préparation est stimulée à l'aide de deux électrodes capillaires disposées dans le sens longitudinal des fibres. Les différentes modalités de la technique que nous utilisons ont été précisées lors d'un précédent travail ([2]).

Les valeurs du potentiel de membrane et le décours des potentiels d'action enregistrés chez les animaux surrénalectomisés ont pu être comparés à ceux enregistrés chez les animaux témoins. Le tableau suivant donne les valeurs moyennes, ainsi que les valeurs extrêmes du potentiel de membrane obtenues au cours de chaque expérience.

Expérience. n°	Animaux.	Nombre de fibres.	Amplitude moyenne (mV).	Valeurs extrêmes des amplitudes (mV).
1.	Témoin	80	77,3	(70 -85)
	Surrénalectomisé	62	64,9	(55 -70)
2.	Témoin	51	82	(72,5-87,5)
	Surrénalectomisé	66	66,2	(55 -75)
3.	Témoin	55	80,4	(72,5-87,5)
	Surrénalectomisé	72	63,1	(52,5-72,5)
4.	Témoin	51	77,4	(70 -87,5)
	Surrénalectomisé	46	57,9	(52,5-67,5)
5.	Témoin	45	82	(72,5-90)
	Surrénalectomisé	50	58,9	(50 -70)
6.	Témoin	28	79	(72,5-85)
	Surrénalectomisé	38	62,3	(52,5-70)

Le diagramme de la figure 1 représente la répartition, en fonction de leur fréquence, des valeurs du potentiel de membrane enregistrées au cours de l'expérience n° 2 (tableau précédent). Les diagrammes de répartition des valeurs que nous avons obtenues au cours des autres expériences sont analogues.

Sur la figure 2 on peut observer un ralentissement des différentes phases de la réponse obtenue chez l'animal surrénalectomisé (tracé n° 2) par rapport à celles enregistrées chez l'animal témoin (tracé n° 1).

Ces modifications analogues dans chaque expérience ont été consignées dans le tableau suivant.

Expérience. n°	Animaux.	Amplitudes (mV).	Vitesses (phases ascendantes) (V/s).	Vitesses (phases descendantes) (V/s).
1.	Témoin	105,3 (96,5-116)	553 (547-560)	487 (461-507)
	Surrénalectomisé	64,1 (55,7- 74,8)	469 (461-494)	331 (278-368)
2.	Témoin	93,8 (91,8-106,7)	552 (547-560)	472 (442-474)
	Surrénalectomisé	72,8 (63,9- 80,2)	491 (461-501)	394 (376-422)
3.	Témoin	99,5 (94,5-103,7)	551 (544-554)	482 (461-507)
	Surrénalectomisé	64,7 (55,1- 78,7)	448 (423-461)	334 (198-329)
4.	Témoin	96,5 (95,2-105,4)	555 (554-560)	472 (461-488)
	Surrénalectomisé	65 (61,2- 68)	495 (461-507)	387 (339-415)
5.	Témoin	105,5 (98 -119,6)	557 (550-560)	499 (481-507)
	Surrénalectomisé	65,9 (60,8- 80,1)	491 (474-501)	390 (329-422)
6.	Témoin	96,5 (91,5-105)	557 (554-560)	490 (474-494)
	Surrénalectomisé	67,4 (57,8- 78,2)	498 (474-507)	381 (356-409)

Les indications placées entre parenthèses dans le tableau précédent correspondent aux valeurs extrêmes enregistrées.

Ces résultats montrent clairement que la surrénalectomie entraîne chez le Rat :

1° d'importantes modifications de la polarisation « membranaire » pendant le repos. Ces modifications peuvent être rapportées aux variations

des concentrations ioniques en sodium et en potassium des milieux intra et extracellulaires, et plus particulièrement à la classique hyperkaliémie survenant après surrénalectomie, ou lors de l'insuffisance surrénalienne;

2° une diminution de l'amplitude et de la vitesse de la phase de dépolarisation. Ces variations peuvent être rapportées à l'hyponatrémie;

3° la phase de repolarisation se trouve notablement plus ralentie que celle de dépolarisation. Une expérimentation plus complète, permettant de réaliser des mesures précises de la fuite de l'ion potassium en présence d'hormones minéralo et glucocorticoïdes, devrait nous permettre de préciser la nature de ce dernier phénomène.

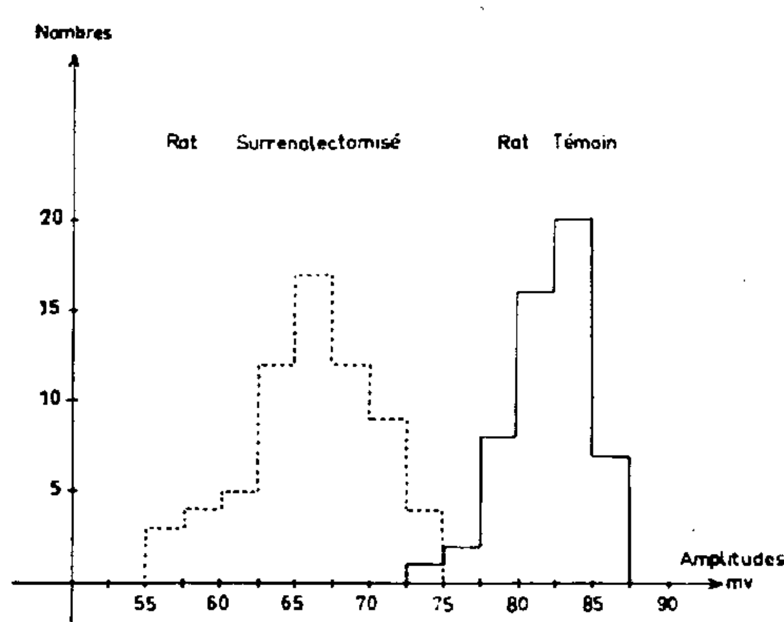


Fig. 1.

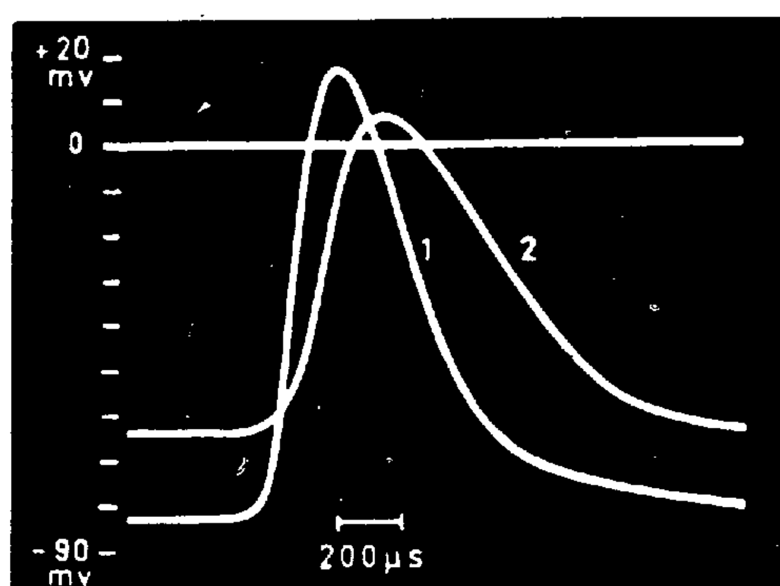


Fig. 2.

Enfin, le présent travail montre que l'insuffisance surrénalienne entraîne, soit par l'intermédiaire des variations de concentration ionique, soit d'une manière plus directe au niveau de la cellule, des troubles importants de l'électrogenèse. Ces phénomènes, transposés en clinique médicale, doivent dans une certaine mesure, rendre compte des troubles de l'activité musculaire observés chez l'Addisonnien.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Laplaud, O. Rougier et Y. M. Gargouil, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 334.

(2) J. Laplaud et Y. M. Gargouil, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, séance du 1er juillet 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie animale, Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE. — *Élimination du 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol par le rein.* Note (*) de MM. **Gabriel G. Nahas** (1) et **René J. Réveillaud** (2), présentée par M. Robert Debré.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol marqué au ^{14}C injecté par voie intraveineuse, est éliminé par le rein à raison de 70 % en 3 h et de 75 à 90 % en 3 jours. 70 à 75 % de ce composé est éliminé sous sa forme ionisée cationique.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propanediol ou tris-hydroxyméthyl-aminométhane, ou THAM, est un accepteur d'ion hydrogène utilisé expérimentalement et en clinique humaine pour la correction des acidoses gazeuses, métaboliques ou toxiques (3), (4). Si son mode d'action sur l'appareil respiratoire et l'équilibre acidobasique du sang est connu, son mode d'élimination restait à déterminer.

A cet effet quatre chiens reçurent des doses traçantes de THAM radioactif, marqué sur les carbones méthylés en dilution au millième dans une solution 0,3 molaire de THAM, administrée par voie intraveineuse, pendant 1 h à la dose de 1 ml/kg.mn. Les animaux étaient maintenus en apnée en milieu oxygène afin de conserver un pH sanguin normal (3). Des échantillons de sang étaient prélevés toutes les 20 mn, puis toutes les heures pendant 3 à 4 h, puis tous les jours pendant 3 à 4 jours. Conjointement, le volume urinaire, les concentrations électrolytiques et la clearance à l'inuline, étaient mesurés. La radioactivité de chaque échantillon plasmatique et urinaire était mesurée au compteur Geiger, convertie en microgrammes de ^{14}C THAM, puis en milligrammes de THAM total, ou en milliéquivalents.

Tableau I.

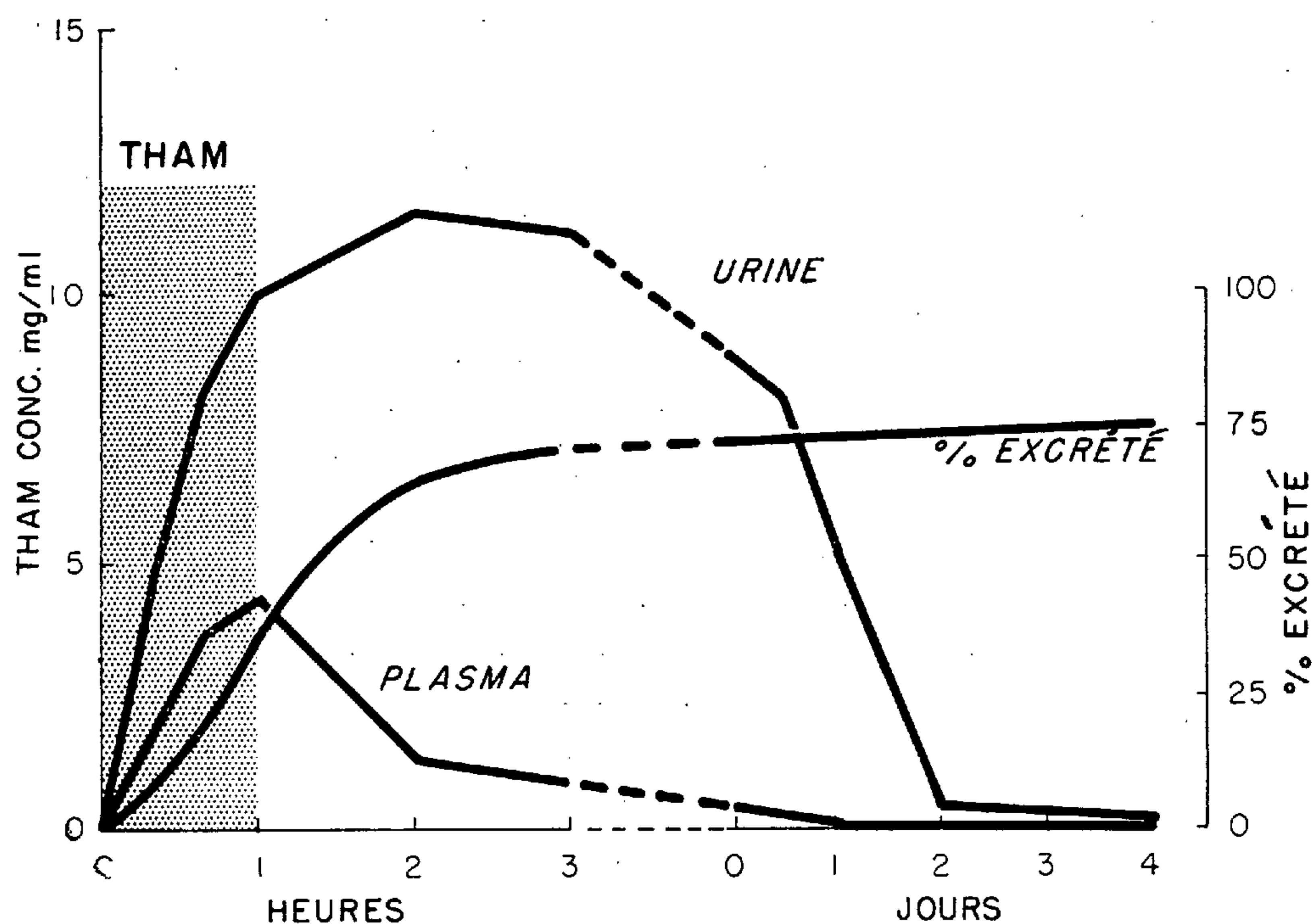
Durée (mn).	THAM conc. plasm. (mg/ml).	Vol. urin. (ml/mn).	THAM conc. urin. (mg/ml).	GFR (ml/mn).	THAM Filt. glom. (mg/mn).	THAM Réab. (mg/mn).	THAM Réab. (mg/100 ml. GF).	THAM Exc. (mg/mn).	Filt. exc. (%).
20...	1,72	9,9	5,02	40	68,9	19,2	48	49,7	72
40...	3,68	14,6	8,71	40	141,1	13,9	35	127,2	90
60...	4,18	14,0	10,52	34	142,1	— 5,1	—15	147,2	104

Les résultats obtenus chez un chien, au cours de la 1re heure, sont présentés dans le tableau I; ceux des quatre premiers jours sont schématisés sur la figure 1.

Dans le plasma, la concentration augmente rapidement, atteignant 1,7 mg/ml à la 20e minute, 3,68 mg/ml à la 40e et 4,18 mg/ml à la 60e. Une heure plus tard, elle n'est plus que de 1,3 mg/ml, puis elle diminue régulièrement pour disparaître à la 24e heure : au-delà, on ne retrouve plus que des traces de THAM dans le plasma.

Dans les urines, l'élimination du THAM est également rapide; elle atteint un maximum entre la 2e et la 3e heure et diminue jusqu'au deuxième jour; au-delà, l'élimination est très faible et l'on ne trouve plus que des traces à partir du 4e jour. Le pourcentage du THAM excrété est de 6 % à la 20e minute, 19 % à la 40e, 36 % à la fin de la 1re heure, 65 % à la 2e heure, 71 % à la 3e heure : il monte lentement à 75 % au 4e jour.

Les résultats obtenus avec les trois autres chiens sont analogues : le pourcentage de THAM éliminé dans les urines est plus élevé dans deux cas, atteignant 90 et 93 % au 4e jour.



Le mécanisme d'élimination du THAM, étudié sur ces quatre chiens, montre que l'excrétion est fonction du volume urinaire; elle est plus élevée quand la diurèse est importante, ce qui est en accord avec le fait que le THAM est un diurétique osmotique. Mais la comparaison de la quantité de THAM filtré par le glomérule avec la quantité éliminée dans les urines, par unité de temps, fait apparaître en fin d'expérience une élimination légèrement supérieure à la filtration et ceci dans toutes les expériences : le pourcentage du filtrat excrété fait ressortir cette particularité : chien 1 (tableau I) : 72, 90 et 104 %, respectivement à la 20e, 40e et 60e minute ; chien 2 : 109, 114 et 123 %; chien 3 : 80, 103 et 165 %; chien 4 : 89, 135 et 119 %.

Cependant, le protocole expérimental utilisé ne permet pas de conclure de façon formelle à une excrétion tubulaire du THAM, étant donné la courte durée de la perfusion et l'absence de concentration sanguine stable.

Toutefois si cette constatation était confirmée, elle indiquerait que le THAM a une action sur le tube rénal.

En conclusion, la quasi-totalité du THAM semble être éliminée par le rein, sous une forme non dégradée et ionisée dans la proportion de 70 % à pH 7,40, comme l'avait laissé prévoir une étude de l'excrétion urinaire des électrolytes, qui montrait un déficit cationique de 60 à 80 méquiv/l. La mesure du THAM excrété, convertie en milliéquivalents par litre et corrigée au pH urinaire, montre que ce déficit correspond au THAM ionisé, excrété sous forme de cation non réabsorbable et avec une quantité équimolaire de bicarbonate et de chlore. Ces observations confirment l'hypothèse émise précédemment ([5]) selon laquelle chaque milliéquivalent de THAM ionisé éliminé par le rein, est le vecteur d'un ion hydrogène.

L'intérêt clinique d'une telle substance tampon non sodée qui s'élimine rapidement par le rein sans être métabolisée et en transportant un ion H^+ est apparente.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) College of Physicians and Surgeons, Université Columbia, New-York, N. Y.

(2) Boursier de Recherches des Relations culturelles et de l'Université Columbia.

(3) G. G. NAHAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 294.

(4) G. G. NAHAS et J. C. LIGOU, *Presse Médicale*, 67, 1959, p. 1735.

(5) G. G. NAHAS, E. C. JORDAN et J. C. LIGOU, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 1308.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Les échanges de sodium chez un Téléostéen euryhalin*, Platichthys flesus flesus *Linné : Cinétique de ces échanges lors des passages d'eau de mer en eau douce et d'eau douce en eau de mer* [1]. Note de M. **René Motais**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La quantité de sodium échangeable renouvelée par heure pour un Téléostéen euryhalin *Platichthys flesus flesus* varie de 18 à 27 % en eau de mer et de 0,6 à 0,9 % en eau douce. Grâce à un enregistrement continu, il a été possible de montrer que l'adaptation suivant le passage d'eau de mer en eau douce est très rapide (environ 1 h). Dans le sens eau douce-eau de mer, l'adaptation est relativement lente (plus de 30 h).

La concentration du milieu intérieur d'un poisson reste approximativement stable, aussi bien dans le cas d'un poisson d'eau douce (milieu hypotonique) que dans celui d'un poisson d'eau de mer (milieu hypertonique). Schématiquement, ce poisson constitue donc avec le milieu dans lequel il vit un système en équilibre. Ce système ne peut être en état stationnaire que si l'épithélium branchial, qui est la membrane séparant les compartiments, est le siège d'échanges de sodium de même intensité dans les deux sens. La mesure de ces échanges nécessite l'utilisation d'un indicateur nucléaire. Diverses techniques ont été préconisées pour les évaluer [3] à [6].

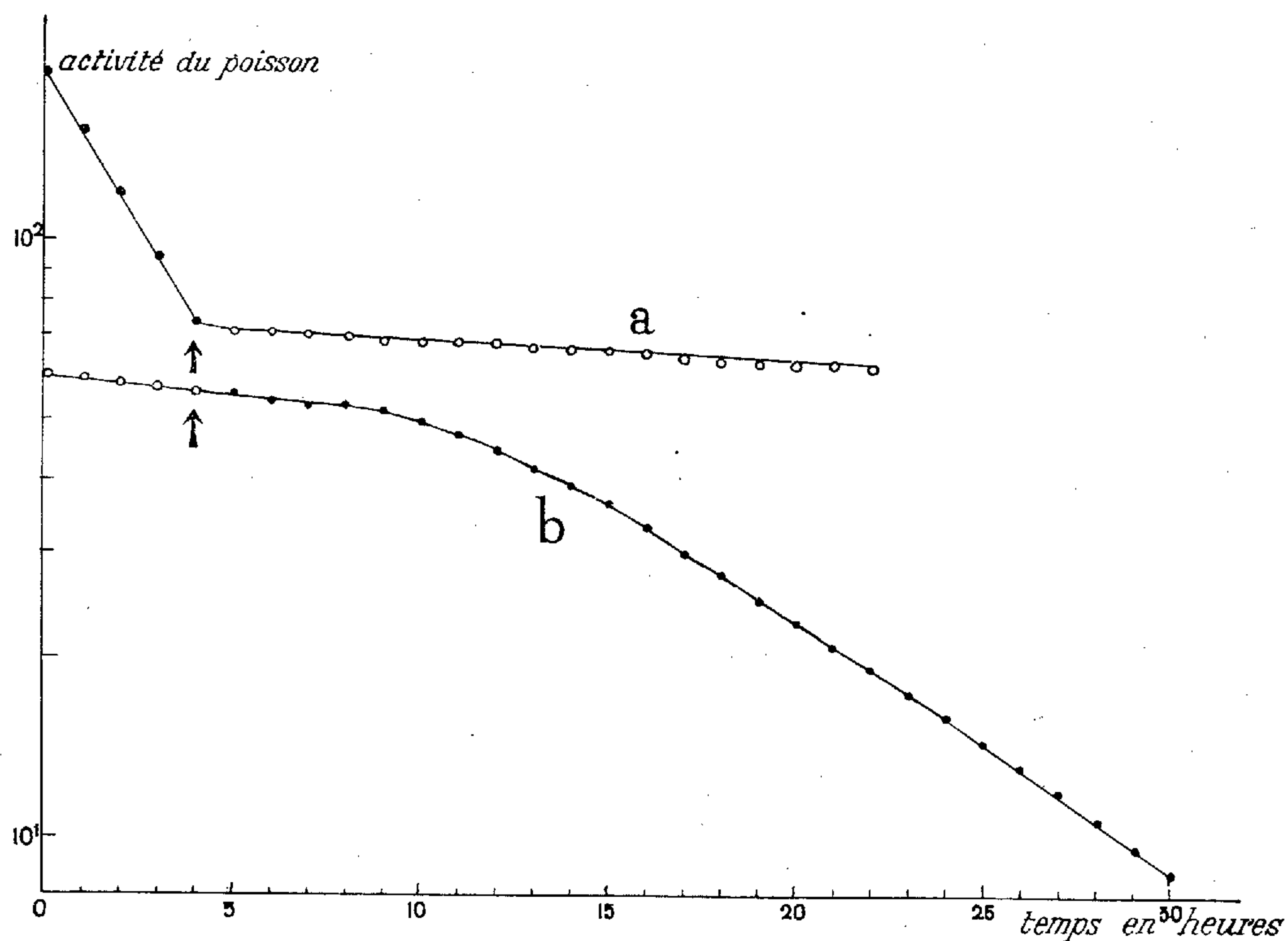
La méthode de Mullins [6], la seule applicable à la fois à des animaux d'eau douce et d'eau de mer, consiste à introduire du radiosodium dans l'eau d'un aquarium contenant des poissons de petites tailles et à sacrifier, à des intervalles déterminés, des lots d'animaux pour en mesurer la radioactivité.

Mullins donne pour *Gasterosteus*, poisson euryhalin, des vitesses de renouvellement de l'ordre de 1 % par heure du sodium échangeable lorsqu'il vit en eau douce et de 20 % par heure lorsqu'il est adapté à l'eau de mer.

Pour éviter les variations statistiques inhérentes à l'utilisation d'un grand nombre de poissons, nous avons mis au point une technique qui permet de mesurer directement et de façon continue sur un seul animal la vitesse de renouvellement du sodium échangeable, aussi bien en eau douce qu'en eau de mer. Nous avons utilisé un poisson plat parfaitement euryhalin, *Platichthys flesus flesus* Linné. Le radiosodium est introduit dans le poisson, soit par absorption pendant un séjour de 6 à 8 h dans une eau de mer marquée au ^{24}Na, soit plus simplement par injection intramusculaire.

Le pleuronecte est ensuite placé dans un aquarium en circuit ouvert (le compartiment extérieur est alors pratiquement infini par rapport au milieu intérieur) et maintenu sur le fond dans des conditions de géométrie constante par rapport au scintillateur pendant toute la durée de la manipulation.

L'activité du radiosodium est enregistrée de façon continue. Des études théoriques [Morel et Maetz ([7])] montrent qu'on obtient dans ces conditions une courbe de « décharge » exponentielle du type $C = C_0 e^{-\lambda t}$, où C_0 représente la concentration de l'indicateur dans le poisson au début de la période de mesure; C, la concentration de l'indicateur au temps t, et λ, le décrément logarithmique, c'est-à-dire la fraction de sodium échangeable renouvelée par heure (on le mesure par la pente de la droite obtenue en coordonnées semi-logarithmiques).



Courbes de « décharge radioactive » obtenues par enregistrement continu (après correction de la décroissance du ^{24}Na) :

a. avec un poisson adapté à l'eau de mer et passé brusquement en eau douce au temps $t = 4$ h;

b. avec un poisson adapté à l'eau douce et passé brusquement en eau de mer au temps $t = 4$ h.

En ordonnée : la radioactivité en coups par minute (échelle logarithmique);

En abscisse : le temps en heures.

● Poisson en eau de mer; ○ Poisson en eau douce.

Cette technique nous a permis d'obtenir les résultats expérimentaux préliminaires suivants :

1° Le taux de renouvellement horaire pour des *Platichthys* adaptés à l'eau de mer varie de 18 à 27 % (23 mesures). Ces taux varient en fonction de plusieurs facteurs qui seront analysés dans un travail ultérieur, notamment la saison et « l'effet de choc ».

2° En eau douce, ce taux oscille entre 0,6 et 0,9 % (17 mesures).

La fraction renouvelée par heure est donc 25 fois plus élevée en eau de mer qu'en eau douce (résultat très comparable à celui obtenu par Mullins sur *Gasterosteus*).

3° Mais l'intérêt principal de notre méthode est de pouvoir étudier commodément les variations de ce taux de renouvellement lors d'un changement brusque de salinité. Deux types d'expériences ont été réalisés :

a. Pendant une période de 3 à 4 h on enregistre le taux de renouvellement du sodium chez des animaux adaptés à l'eau de mer, puis on remplace brutalement l'eau de mer par de l'eau douce tout en continuant l'enregistrement.

La courbe *a* (*fig.* 1) illustre l'une des 11 expériences réalisées dans ces conditions. On constate que l'adaptation est très rapide puisqu'en moins d'une heure le taux de renouvellement tombe de 20 à 1 %.

b. Pendant une période de 3 à 5 h, on enregistre le taux de renouvellement du sodium chez des animaux adaptés à l'eau douce puis on remplace l'eau douce par de l'eau de mer et l'on continue l'enregistrement pendant 30 h.

La courbe *b* (*fig.* 1) reproduit l'un des 15 résultats semblables obtenus dans ces conditions. Il apparaît qu'après passage d'eau douce, en eau de mer l'adaptation est relativement lente. Après 30 h, le taux de renouvellement caractéristique des poissons adaptés à l'eau de mer n'est pas encore atteint.

La comparaison des variations du taux de renouvellement du sodium consécutif au passage d'un poisson euryhalin d'eau de mer en eau douce et inversement, montre que les phénomènes d'adaptation se déroulent très différemment selon le sens du changement de milieu. En eau de mer, le flux de sortie de sodium est un processus de transport actif alors qu'en eau douce il s'agit simplement d'un flux de diffusion passive le long du gradient de concentration. Il n'est pas impossible que la stimulation de ce transport actif, endothermique, s'effectue plus lentement que son inhibition, ce qui expliquerait la différence constatée entre ces deux types d'adaptation.

Des expériences sont actuellement en cours pour préciser le déterminisme de ces adaptations.

(1) Travail entrepris avec l'aide financière du Centre Scientifique de Monaco.

(2) A. Krogh, *Z. Vergl. Physiol.*, 24, 1937, p. 656.

(3) D. K. Meyer, *Amer. J. Physiol.*, 165, 1951, p. 580.

(4) J. Maetz, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1085.

(5) J. Maetz et M. Julien, *Nature*, 189, 1961, p. 152.

(6) L. J. Mullins, *Acta Phys. Scandinav.*, 21, 1950, p. 303.

(7) F. Morel et J. Maetz, in *Génie atomique*, Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires.

(*Laboratoire du Musée Océanographique, Monaco.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Possibilité d'un fonctionnement dissemblable des ovaires pendant la gestation chez la Truie* [1]. Note (*) de M. **François du Mesnil du Buisson**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hystérectomie totale ou partielle pendant le cycle œstrien, chez la Truie, nous a appris que la présence d'une partie au moins de l'utérus est nécessaire à la régression périodique des corps jaunes des deux ovaires et qu'un petit fragment de corne utérine assurait seulement la régression unilatérale des corps jaunes de l'ovaire adjacent aboutissant à un état fonctionnel dissemblable des deux ovaires [2], [3].

Peut-on provoquer des phénomènes semblables pendant la gestation? Dans une première série expérimentale, nous avons constaté que la présence d'une corne non gravide prévenait l'installation de la gestation à partir du 14e jour du cycle.

Dans une deuxième série, en réduisant la taille ou en fendant la corne non gravide, nous avons retrouvé la dissymétrie dans le fonctionnement des deux ovaires.

Les interventions ont été réalisées sur des truies nullipares de race Large White pesant entre 100 et 130 kg.

1. *Gestation unilatérale.* — La corne gauche a été séparée du tractus génital au niveau du corps de l'utérus. La partie cervicale a été suturée par un surjet enfouissant, tandis que l'extrémité de la corne utérine a été laissée béante.

Cette intervention prévient la montée des spermatozoïdes dans la corne gauche et le passage éventuel des œufs fécondés de la corne droite.

Sur 27 truies ainsi traitées, 56 accouplements n'ont abouti qu'à quatre gestations seulement (dans ces quatre cas, on a noté une dissymétrie importante dans la ponte des deux ovaires et l'on peut considérer ces quatre animaux comme formant un lot particulier).

On peut donc affirmer qu'en règle générale, une gestation unilatérale n'est pas possible chez la Truie. Cependant on constate que ni la fécondation, ni le développement embryonnaire précédant la formation de la vésicule allantoïde ne sont entravés par la présence de cornestérile.

Nos recherches précédentes [3], montrent que la présence d'une corne vide entraîne la régression des corps jaunes qui sont nécessaires chez la Truie pendant la gestation [4]. Pour préciser le moment où la présence de la corne stérile entraîne la cessation de la gestation, nous avons pratiqué, dans une deuxième intervention, l'ablation de cette corne dans les jours suivant l'accouplement.

Si l'ablation de la corne non gravide est effectuée avant le 14e jour qui suit l'œstrus fécond, les corps jaunes persistent et la gestation se pour-

suit 9 fois sur 11; si l'ablation est faite après le 16e jour, la gestation ne peut se produire.

L'intervention de la corne stérile sur les corps jaunes se situe donc au moment où commence l'involution du corps jaune sur une truie non fécondée, c'est-à-dire entre le 14e et le 16e jour du cycle, ce qui conduit à penser à un rôle actif de l'utérus dans la régulation de la durée du cycle œstrien.

2. *Hystérectomie partielle.* — *a.* Si l'on pratique, en même temps que l'isolement chirurgical de la corne gauche, l'ablation de la plus grande partie de cette corne, en laissant seulement un morceau de 15 à 20 cm, la gestation a lieu 6 fois sur 11. Mais à l'abattage pratiqué entre 55 et 70 jours de gestation, on constate que, dans 4 cas sur 6, les corps jaunes ont persisté seulement du côté de la corne gravide.

b. Si l'isolement de la corne gauche s'accompagne de l'ouverture longitudinale de cette même corne suivant la ligne antimésométriale, la gestation s'établit et se maintient normalement mais, à l'abattage, on s'aperçoit, comme précédemment, que seul l'ovaire du côté gestant possède des corps jaunes, alors qu'ils ont complètement régressé du côté gauche. Chez la truie cyclique, l'ablation d'une corne en même temps que l'ouverture longitudinale de l'autre aboutit du reste exactement au même résultat (14 cas sur 17) en dehors de toute gestation.

Ainsi une corne sans fœtus entraîne, entre le 14e et le 16e jour, la cessation de la gestation; cette corne agit par action lutéolytique et non par action directe sur le fœtus, car l'injection quotidienne de 200 mg de progestérone est capable de prolonger la gestation unilatérale (8 truies traitées abattues après 30 jours de gestation); de plus, on sait que les corps jaunes de la Truie peuvent être maintenus très longtemps par l'injection d'œstrogène durant une courte période du cycle ([5]), ([6]). Or certains résultats préliminaires semblent montrer que l'injection d'œstrogène contrecarre l'action néfaste de la corne stérile sur le corps jaunes et la gestation. Il est donc possible que la corne stérile ait une action sur le corps jaune par l'intermédiaire d'une modification de la balance œstrogénique.

D'autre part un morceau de corne sans fœtus est capable de n'agir que sur « son » ovaire. Ceci confirme l'action de l'utérus mais, en outre, précise qu'il agit directement d'abord sur l'ovaire situé du même côté, ce qui suppose, quel que soit le mode d'action, une relation directe nerveuse ou vasculaire (du type porte) entre l'ovaire et la corne correspondante. Une telle relation existe peut-être dans d'autres espèces : chez le Cobaye notamment, quoique R. Deanesly ([7]) n'ait pas trouvé de différences entre les corps jaunes au 21e jour de gestation unilatérale (Communication personnelle).

A notre connaissance, seul le Porc-épic ([8]) possède un mécanisme entraînant la disparition unilatérale des corps jaunes pendant la gestation; mais l'existence de deux générations de corps jaunes dans cette espèce constitue une particularité qui éloigne encore son cas de celui de la Truie.

En résumé une gestation unilatérale n'est pas possible chez la Truie quand une corne « stérile » est présente, alors que si le morceau de corne utérine stérile est réduit à 15 ou 20 cm, la régression des corps jaunes se limite au côté « stérile » sans nuire à la grossesse. Nous avons donc obtenu un fonctionnement dissemblable des ovaires au cours de la gestation comme nous l'avions réalisé par hystérectomie partielle, au cours du cycle.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) Avec la collaboration technique de A. Locatelli.
(2) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, 1959, suppl., p. 147.
(3) F. du Mesnil du Buisson, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1961, p. 105.
(4) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 311.
(5) Y. Nishikawa et Y. Waide, *Bull. Nat. Inst. agric. Sc.*, série G, 1958, p. 35.
(6) F. du Mesnil du Buisson, 1961 (sous presse).
(7) R. Deanesly (Communication personnelle), 1961.
(8) H. W. Mossman et I. Judas, *Amer. J. Anat.*, 85, 1949, p. 1.

(*Station de Physiologie animale, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Les variations de la teneur en acide désoxyribonucléique au cours de la pupaison chez* Drosophila melanogaster [1]. Note [*] de Mlle **Marie-Madeleine Neulat**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nigon et Daillie [2] ont étudié la synthèse de l'acide désoxyribonucléique (ADN) au cours du développement larvaire de *Drosophila melanogaster* en dosant le désoxyribose par la méthode de Burton. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'une relation allométrique entre le poids des larves et leur teneur en ADN. Dans les dernières heures de la vie larvaire, la croissance cesse tandis que la synthèse d'ADN se poursuit.

L'application de la méthode de Burton au dosage de l'ADN des pupes s'est avérée présenter certaines difficultés. Pour cette raison, ces recherches ont été poursuivies, à ce stade de la vie de l'animal, au moyen du dosage des bases de l'ADN.

Matériel et méthodes. — Les Drosophiles étudiées appartiennent à la souche *sauvage Lyon* et sont élevées selon une technique standard par groupes de 25 dans un même tube [3].

Les animaux sont prélevés à quatre âges différents : à la fin du développement larvaire (115 h après la ponte) puis au début, au milieu et à la fin de la pupaison (respectivement 125, 160 et 210 h après la ponte) : ils sont répartis, pour chacun de ces âges, en six lots de 100 individus. Après broyage dans l'alcool glacé, délipidation et extraction de l'acido-soluble, l'ensemble ARN-ADN est extrait à trois reprises différentes, durant 1 h 30 mn chaque fois, par NaCl à 10 % à une température de 100°C.

On ramène ensuite à 0° et à pH 1 ce qui détermine la précipitation des acides nucléiques. Après centrifugation, le culot est traité par la potasse 0,3 N pendant 18 h à 37°C, ce qui produit une dégradation de l'ARN. Puis l'ADN est reprécipité à pH 1 à 0°C. Il est enfin dissous dans un petit volume de bicarbonate de sodium à 2 ‰ neutralisé. Après dilution par des quantités connues d'adénine et de thymine ^{14}C, l'ADN est soumis à une hydrolyse formique; puis, l'adénine et la thymine sont purifiées et séparées par une électrophorèse à pH neutre suivie de chromatographie [4]. Les quantités respectives de chaque base sont ensuite déterminées par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Leurs activités spécifiques sont déterminées au moyen d'un compteur sans fenêtre à circulation.

Résultats. — Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous. Chaque nombre représente la moyenne des six mesures effectuées pour

Stade.	mμmoles d'adénine par individu.	mμmoles de thymine par individu.	Rapport A/T.
Larves âgées de 110-115 h	0,539 ± 0,010	0,526 ± 0,010	1,02 ± 0,03
Pupes de 120-125 h	0,615 ± 0,030	0,593 ± 0,036	1,04 ± 0,06
» 155-160 h	0,668 ± 0,019	0,644 ± 0,020	1,04 ± 0,04
» 205-210 h	0,438 ± 0,028	0,444 ± 0,015	0,97 ± 0,04

chaque âge; les intervalles de confiance correspondants ($\pm 2\sigma$) ont été indiqués.

Conclusions. — Il apparaît que depuis la fin de la vie larvaire jusqu'à la fin de la pupaison le rapport A/T conserve une valeur sensiblement égale à l'unité. Bien que les autres bases n'aient pas été dosées, on peut sans doute conclure de cette observation que la composition de l'ADN reste constante durant cette période de la vie de l'animal. Dans ces conditions, la quantité des bases dosées peut être considérée comme proportionnelle à la quantité d'ADN présente.

2° Si l'on admet cette constance dans la composition de l'ADN, on doit en conclure que la quantité d'ADN continue à croître durant la première moitié de la vie pupale. Cette synthèse d'ADN, qui ne s'accompagne d'aucun accroissement pondéral de l'animal, semble poursuivre la phase de synthèse active d'ADN décrite par Nigon et Daillie à la fin de la période larvaire; toutefois la vitesse de synthèse est considérablement réduite. On ne saurait affirmer si cette réduction traduit une diminution effective de la vitesse avec laquelle s'effectue la synthèse d'ADN, ou si elle résulte de l'entrée en jeu des processus destructifs caractéristiques de la métamorphose. En effet, la variation dans la quantité totale d'ADN nous informe seulement sur la résultante de ces deux processus antagonistes.

3° La fin de la pupaison montre une décroissance de la quantité d'ADN. On peut supposer que cette décroissance tient d'une part à l'arrêt des processus de division, d'autre part à la prépondérance des processus d'histolyse (dans le tissu adipeux par exemple) ainsi qu'à la sclérification de certains organes comme les ailes. On notera toutefois que la quantité totale d'ADN semble inférieure chez les pupes âgées à la quantité présente chez les larves les plus évoluées. Cette constatation paraît quelque peu surprenante si l'on considère que, d'après les données courantes, les images possèdent des cellules plus petites, en nombre plus élevé que celles des larves. On s'attendrait donc à y trouver une quantité d'ADN supérieure, à moins que la teneur moyenne en ADN pour chaque noyau soit supérieure chez la larve à ce qu'elle est chez l'adulte.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Travail accompli avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat n° 3519).

(2) V. Nigon et J. Daillie, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 246.

(3) J. David, *Bull. Biol. France et Belg.*, 89, 1955, p. 147.

(4) J. Daillie et M. M. Neulat, *Biochim. Biophys. Acta*, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Auto- et homogreffes de testicule mûr chez le Cobaye. Activité physiologique du greffon.* Note (*) de M. **Norbert Kuhlmann**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'homogreffe et l'autogreffe de testicule dans le thymus de Cobaye adulte réussit dans une proportion importante de cas, dans une moindre proportion dans la thyroïde. Chez l'hôte castré, le greffon, composé parfois presque exclusivement de glande interstitielle, maintient les caractères sexuels secondaires.

Méthode expérimentale. — 50 transplantations de fragments de testicule de Cobaye mûr, dont 38 homo-implantations, sont pratiquées dans le thymus (40 cas) et dans la thyroïde (10 cas) de Cobaye mûr. 35 animaux sont castrés dans les 10 jours qui suivent l'intervention. Les autopsies sont échelonnées à des délais variables : 17 plus de six mois après l'intervention, dont 4 au bout d'un an.

Résultats expérimentaux. — La lignée spermatogénétique involue rapidement après la transplantation. Au bout de 10 jours l'aspect du greffon est celui d'un testicule ectopique. Il subit pendant deux mois une lente involution; le diamètre des tubes sertoliens diminue et les cellules interstitielles sont rares. La castration n'entraîne pas à ce stade précoce de modification de l'implant. Les Cobayes castrés sont apathiques et leurs vésicules séminales sont atrophiées (3,5 cm de longueur en moyenne contre un chiffre normal de 6 cm pour des animaux du même âge et 3 mm de large contre 6 mm).

Chez les animaux dont un testicule est laissé en place, la greffe intrathymique se développe ensuite progressivement. Les cellules de Leydig sont relativement rares et leur surface moyenne ($80\,\mu^2$) correspond sensiblement à la normale.

Chez les animaux castrés la glande diastématique s'hypertrophie et compose après trois mois les 2/3 ou plus du volume du greffon. La surface moyenne des cellules interstitielles atteint $140\,\mu^2$. De nombreux capillaires vascularisent les lobules interstitiels. Les tubes sertoliens sont disséminés dans ce parenchyme glandulaire.

Les Cobayes récupèrent une activité et une combativité normales.

Après un an, le tissu testiculaire greffé forme une masse arrondie et compacte d'un diamètre de 3 à 5 mm, dont la plus grande surface mesurée planimétriquement peut atteindre 10 fois celles des transplants récents et dont les 2/3 sont composés de cellules endocrines plus volumineuses que la normale. Les dimensions des vésicules séminales sont peu inférieures à celles des témoins (9 cm de long en moyenne au lieu de 10 cm et 9 mm de large contre 10 mm à leur base d'implantation pour des animaux de 900 g).

L'activité des animaux, leur libido et leur comportement à l'égard des femelles en rut sont normaux.

Le thymus prête sa vascularisation à l'implant. Il n'y a aucune barrière scléreuse entre lui et la greffe. Son involution n'est pas accélérée.

La proportion des greffes intra-thymiques réussies est d'environ 60 % quel que soit l'âge de l'implant ou sa nature homo- ou autoplastique. Les échecs dépendent des conditions initiales de l'expérience et ne paraissent pas imputables à des facteurs immunologiques.

Les greffes testiculaires intra-thyroïdiennes n'ont réussi que dans 30 % des cas. Dans deux cas de greffe datant respectivement de huit mois et un an chez les sujets castrés, la disparition des tubes séminifères est presque complète, laissant de ce fait la glande diastématique sous forme d'un important parenchyme. L'aspect du tissu thyroïdien est identique à celui du lobe témoin.

Conclusion. — L'homogreffe et l'autogreffe de testicule dans le thymus chez le Cobaye adulte réussit dans une proportion importante de cas, dans une moindre proportion dans la thyroïde. Après une période d'atrophie de deux mois, l'implant s'accroît. Il prend l'aspect du testicule ectopique. Chez le castrat, la glande interstitielle se développe considérablement et même presque exclusivement lorsqu'il s'agit de greffe intra-thyroïdienne. Elle acquiert une architecture endocrinienne caractéristique et permet un développement normal des caractères sexuels secondaires (vésicules séminales, libido).

Il ressort de ces constatations :

1° que la glande interstitielle peut se développer et fonctionner sans qu'intervienne de synergie avec les éléments des tubes séminifères, singulièrement avec les éléments sertoliens;

2° que l'hormone mâle n'exerce aucune action perceptible, même dans les conditions de contact entre les parenchymes, ni sur le thymus, ni sur la thyroïde.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(*Institut d'Histologie et Clinique Chirurgicale A, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La survie d'explants de Planorbes* (Australorbis glabratus) *en milieu synthétique, antiseptique et nutritif.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Benex**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La survie de tentacules de Planorbes en vue d'études parasitologiques est obtenue d'une manière régulière, d'après la méthode de J.-André Thomas, pendant au moins trois semaines dans un milieu composé d'une solution physiologique équilibrée et d'une solution nutritive, additionnée d'antibiotiques choisis pour leur innocuité vis-à-vis des Planorbes eux-mêmes.

Nous avons envisagé d'introduire dans les méthodes applicables à la Parasitologie la mise en survie d'organes appartenant soit à l'hôte définitif, soit à l'hôte intermédiaire et leur infestation *in vitro*. Des tentacules de planorbes en survie serviront à l'étude de l'infestation par schistosomes. Le choix du tentacule s'est imposé par la facilité de sa section, la présence d'un épithélium cilié servant de critère de survie et la pénétration préférentielle des miracidiums dans cet organe.

Dans ce but, nous avons adopté la méthode d'André Thomas, simple, n'exigeant qu'une stérilité relative et permettant une survie assez prolongée, de préférence aux méthodes de cultures de tissus.

Le milieu de survie décrit par André Thomas doit comprendre trois éléments : une solution physiologique synthétique tamponnée, des antibactériens, une solution nutritive. La solution physiologique correspondant aux besoins des tentacules doit se rapprocher du milieu interne des *Australorbis* Florkin [2]; ne pas dépasser les limites de toxicité fixées pour les Planorbes vivants, Deschiens [3]; être équilibrée, tamponnée, ajustée à pH 7,6 et stérilisée. Pour les antibactériens, après de nombreux essais préliminaires portant sur la nature et la concentration, nous recourons à un mélange de colimycine à la dose de 80 ml et de tétracycline à 50 ml; les antibiotiques et antimycosiques utilisés habituellement dans les cultures de tissus s'étant avérés extrêmement toxiques pour nos explants. Notre solution nutritive, outre du glucose, contient des acides aminés fournis par une solution d'hydrolysat de caséine, préférée à la lactalbumine et additionnée de glycocolle; des éléments soufrés apportés par la cystine, un complexe vitaminique sous forme d'extrait de levure de l'Institut Pasteur et d'acide ascorbique. A ces éléments fondamentaux, l'addition d'adénosine tri-phosphate aussi bien que d'extraits totaux de Planorbes, utilisés à des concentrations variées n'a conduit qu'à la dédifférenciation structurale accélérée ou à la mort presque immédiate des explants; par contre, de bons résultats sont obtenus par l'emploi d'extraits musculaires de Planorbes préparés par broyage sous congélation, additionnés de sang total des mollusques et ajoutés au milieu dans la proportion optimale de 10 % (tableau).

Solution physiologique (3 parties).

Solution A.			Solution B.	Solution C.
NaCl.....	3,25 g °/₀₀	Préparée en solution stock à double concentration et stérilisée par filtration	Gluconate de calcium (2,40 °/₀₀) préparé en ampoules stériles dosées pour 250 ml de milieu final	Bicarbonate de sodium (0,20 g °/₀₀) additionné de rouge de phénol et préparé en ampoules stériles dosées pour 250 ml de milieu final
KCl.......	0,25 »			
$MgSO_4$....	0,08 »			
HNa_2PO_4..	0,10 » (*)			
H_2KPO_4...	0,02 » (*)			

(*) Dissous à part.

Solution nutritive (4 parties).

Solution D.	Solution E.			Solution F.	Solution G.
Glucose (1 g °/₀₀) préparé en ampoules stériles	Caséine.....	0,50 g °/₀₀	Préparée en solution stock concentrée 25 fois, stérilisée par filtration et ramenée à la neutralité par NaOH N/10	Extr. de levure (1 g °/₀₀) préparé en ampoules stériles	Extr. musculaire + sang total de Planorbe préparé stérilement
	Cystine......	0,20 »			
	Glycocolle...	0,20 »			
	Acide ascorbique.....	0,02 »			

De telles solutions sont conservées à la glacière.

La solution contenant les antibiotiques est préparée extemporanément.

Le milieu final est préparé par 250 ml à chaque fois, en mélangeant les solutions dans l'ordre suivant : solution A, 125 ml + E. D. stérile 106 ml; solutions B et C, une ampoule; solution D, 1 ml; solution E, 10 ml; solution F, 0,25 ml; antibiotiques, 1 ml. Le pH final est ajusté à 7,6 par addition de NaOH N/10. L'extrait musculaire est introduit directement dans chaque tube de survie (0,5 ml pour 5 ml).

Chaque tentacule est mis en survie dans 5 ml de milieu en tube à lamelle bouché au caoutchouc, préféré aux boîtes de Pétri afin d'éviter les modifications de pH. Le changement de milieu est effectué, en général, tous les jours, en tout cas, dès acidification. Pour diminuer la contamination du milieu de survie, compte tenu de la sensibilité souvent très grande de l'*Australorbis* aux antibactériens et aux antibiotiques, Seneca et Bergendahl [4] et après plusieurs essais portant sur l'effet de divers antiseptiques, notre choix s'est porté, pour une désinfection préalable du Planorbe entier, sur une immersion de 10 mn dans une solution de furadoïne saturée et filtrée. Après rinçage à l'eau stérile, l'explant, constitué par le tentacule en extension est sectionné près de sa base d'un coup de ciseaux rapide et net, prélevé à la pipette Pasteur rodée et lavé dans la solution saline de survie repris et introduit dans le tube où se poursuivra l'évolution morphologique.

La cicatrisation s'opère en quelques heures; les tentacules isolés sont doués d'une mobilité très vive : ils nagent rapidement grâce à leurs cils vibratils. Les mouvements musculaires spontanés sont nombreux pendant la première semaine, puis seules subsistent les contractions provoquées

par une excitation, elles disparaissent peu à peu en même temps que s'installe la dédifférenciation structurale. Celle-ci s'amorce vers le 15e jour puis devient profonde, corrélative de la dégénérescence des structures internes; les muscles perdent peu à peu leur striation, l'explant diminue de volume tend à prendre la forme sphérique tout en conservant une certaine mobilité. La mort survient au cours de la quatrième semaine.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 85 et 252 et 225, 1947, p. 148; J.-A. Thomas et I. Borderioux, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 963 et *Arch. Anat. micr.*, 37, 1948, p. 263; J.-A. Thomas, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, 1961 (sous presse); voir *Introduction à l'étude de la survie*.

(2) M. Florkin, *Bull. Soc. roy. Sc. Liège*, no 5, 1943, p. 301.

(3) R. Deschiens, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 915.

(4) H. Seneca et E. Bergendahl, *Antibiot. and Chemother.*, 5, 1955, p. 735.

(Institut Pasteur, Service de Parasitologie et Laboratoire de Biologie cellulaire.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Incorporation d'uridine tritiée dans l'ovaire de Grillon.* Note (*) de Mme **Colette Séréno** et M. **Michel Durand**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Le métabolisme des acides nucléiques a précédemment été étudié dans l'ovaire de Grillon à l'aide de thymidine et d'adénosine tritiées. Afin de compléter les données sur l'activité de l'acide ribonucléique (ARN), nous avons employé cette fois l'uridine tritiée.

Matériel et méthodes. — Ce travail a été effectué sur des femelles de *Gryllus bimaculatus* adultes. L'uridine ^{3}H a été administrée sous forme d'injection abdominale après anesthésie au CO_2. Chaque animal reçoit en une seule dose 18 μC de la solution d'uridine tritiée (activité spécifique, 0,62 C/mM). Les animaux sont disséqués 24 h après l'injection. Les gonades sont prélevées. Les techniques histologique et autoradiographique ont déjà été décrites (1), (2).

A. *Fraction acidosoluble.* — Les préparations qui n'ont pas été traitées par l'acide perchlorique froid avant le dépôt de l'émulsion montrent une forte radioactivité nucléaire dans les *cellules folliculeuses* avant la période de vitellogenèse. Au moment de la synthèse du vitellus, la radioactivité s'étend au cytoplasme de ces cellules.

Les *ovocytes*, peu avant la vitellogenèse et au début de celle-ci, présentent une importante densité de grains d'argent réduit, particulièrement au niveau de la vésicule germinative. Le hyaloplasme des ovocytes, encore que très fortement pyroninophile, est beaucoup moins marqué.

B. *Incorporation dans les cellules folliculeuses. — Pendant toute la période de grand accroissement cytoplasmique de l'ovocyte,* les cellules folliculeuses forment une assise unistratifiée. Leur taille ne permet pas de faire une distinction nette entre nucléole et chromosomes. L'ensemble du territoire nucléaire est fortement radioactif et contraste avec le cytoplasme peu marqué. Ceci est observable dans toutes les cellules folliculeuses qui, à ce stade précoce, font preuve d'un synchronisme parfait. La radioactivité n'est pas réduite par la DNase, mais disparaît complètement après la RNase et après la réaction de Feulgen. Il semble donc que la totalité du marquage soit due à une synthèse d'ARN. Le temps d'incorporation de 24 h adopté ici ne permet pas d'affirmer que l'ARN est tout d'abord synthétisé dans le noyau, puis transféré dans le cytoplasme, comme cela a été décrit chez la Drosophile (3). Cependant, nos observations ne vont pas à l'encontre de cette hypothèse par ailleurs confirmée par des temps d'incorporation courts après injection d'adénosine (4).

Au cours de la vitellogenèse, les cellules folliculeuses deviennent le siège d'un actif métabolisme protéique. Elles présentent un fonctionnement

asynchrone ([5]) reflété par la répartition de la radioactivité. On constate que, dans un même follicule, certains noyaux ou groupes de noyaux sont très fortement marqués, tandis que les noyaux voisins, présentant le même aspect, n'ont pas incorporé le précurseur. Le marquage est fortement réduit ou éliminé par la DNase, il n'est pas notablement affecté par la RNase. Il faut donc admettre que, dans ces cellules subissant une endopolyploïdisation et synthétisant l'acide désoxyribonucléique (ADN) par cycles successifs, une partie de l'uridine, précurseur d'ARN, a été détournée au profit de l'ADN. La conversion d'uridine en précurseur d'ADN a déjà été mentionnée ([6]).

Parallèlement à cette forte radioactivité chromosomique, on observe un marquage encore plus important des nucléoles. La densité des grains d'argent est particulièrement nette à la périphérie de cet organite, au contact des chromosomes. Ceci rappelle l'intense marquage noté par Sirlin et Jacob ([7]) au niveau des interfaces plasmosomes-chromatine chez la Drosophile. La radioactivité nucléolaire n'est pas sensible à la DNase, elle est complètement éliminée par la RNase, sauf dans quelques cas où l'association étroite entre chromosomes et nucléole permet de penser que la radioactivité périphérique résiduelle est due à l'ADN des chromosomes. Le cytoplasme des cellules folliculeuses a fortement incorporé le précurseur et sa radioactivité est du même ordre que celle des noyaux qui ont utilisé l'uridine. Il s'agit d'une synthèse d'ARN, car le marquage disparaît totalement après la RNase ou l'hydrolyse chlorhydrique, mais n'est pas affecté par la DNase.

On peut ainsi faire une nette distinction entre l'activité métabolique des cellules folliculeuses avant et pendant la vitellogenèse. Dans la première période, l'uridine est exclusivement incorporée dans l'ARN, surtout dans l'ARN nucléaire, et ceci de façon homogène pour toutes les cellules d'un même follicule. Dans la seconde période, les cellules folliculeuses utilisent l'uridine pour la synthèse de l'ADN, mais cette synthèse ne s'effectue pas de manière synchrone dans tous les noyaux. Enfin, tous les nucléoles sont extrêmement actifs au moment de la sécrétion du vitellus : les synthèses protéiques s'accompagnent d'une importante synthèse d'ARN nucléolaire.

C. *Incorporation dans l'ovocyte. — Pendant la période de grand accroissement cytoplasmique*, le noyau de l'ovocyte subit des modifications profondes. Les chromosomes deviennent Feulgen négatifs et présentent les affinités tinctoriales de l'ARN, tandis que le nucléole se colore moins intensément par la pyronine. Après injection d'uridine ^{3}H, on observe au sein de la vésicule germinative un très intense marquage surtout concentré au-dessus des structures chromatiniennes pyroninophiles. Ce fait est d'autant plus notable que rien de comparable ne s'obtient avec la thymidine chez le Grillon ([5]) ou chez la Drosophile ([8]). Il est en contradiction avec l'inertie du noyau de l'ovocyte constatée par King et Burnett chez cette Mouche après injection d'uridine ^{3}H ([3]). Ni la RNase, ni la DNase n'éli-

minent totalement la radioactivité qui ne disparaît qu'après une hydrolyse chlorhydrique (HCl In, 6 mn à 60°C). Il est difficile de préciser la nature de la molécule dans laquelle s'est engagée l'uridine, la nature même de l'ADN constitutif de ces chromosomes Feulgen négatifs et pyroninophiles étant énigmatique. A ce stade, le nucléole n'incorpore pas l'uridine, il disparaîtra bientôt, avant même que ne s'estompent complètement les structures chromatiniennes de l'ovocyte. Le suc nucléaire est par contre fortement radioactif, le marquage peut être entièrement attribué à l'ARN puisqu'il ne résiste pas à l'action de la RNase. Il en va de même pour le cytoplasme de l'ovocyte dont la radioactivité est totalement supprimée par la RNase.

Tout à fait au début de la vitellogenèse, l'activité de la vésicule germinative et celle du cytoplasme de l'ovocyte sont comparables à celles de la période précédente. Puis les constituants du noyau semblent se diluer, aucune radioactivité n'est plus visible à leur niveau. Alors même que les réserves s'accumulent, le noyau de l'ovocyte devient inerte. Le cytoplasme montre un marquage discret qui souligne d'un réseau polygonal les plaquettes vitellines en formation et ne résiste pas à l'action de la RNase.

Il existe donc une nette dysharmonie entre l'activité métabolique du noyau des cellules folliculeuses et celle du noyau de l'ovocyte. Ce dernier n'entre en période d'inertie que lorsque la sécrétion du vitellus a commencé. Auparavant, et tandis que le nucléole vrai est en voie de dégénérescence, le suc nucléaire accumule l'uridine dans l'ARN et paraît fonctionner dans son ensemble comme le ferait le nucléole d'une cellule engagée dans des synthèses protéiques.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) C. Séréno et M. Durand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2242.
(2) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
(3) R. C. King et R. G. Burnett, *Science*, 129, 1958, p. 1674-1675.
(4) M. Durand et C. Séréno (sous presse).
(5) M. Durand, *Exper. Cell Res.*, 15, 1958, p. 257-259.
(6) M. Friedkin et R. de Wayne, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 653-660.
(7) J. L. Sirlin et J. Jacob, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 283-293.
(8) V. Nigon et J. Nonnenmacher, *Develop. Biol.*, 3, 1961, p. 210-224.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France et Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'effet biologique du zinc en eau de mer.* Note de M. **Paul Bougis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

A l'aide d'un test précédemment décrit, l'effet toxique de très faibles quantités de zinc dans l'eau de mer est étudié. Cet effet commence à se manifester à des doses comparables à celles existant naturellement. Il est équivalent à celui produit par une quantité quatre fois moindre de cuivre et il peut s'additionner à l'effet de celui-ci.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que des quantités de cuivre en eau de mer de 10 à 20 μg/l, comparables à celles trouvées naturellement en certaines zones et certaines saisons, exerçaient une action retardatrice sur le développement de larves de *Paracentrotus lividus*. Cet effet était rendu appréciable par l'utilisation d'un test bien défini dont nous donnions le protocole. Employant le même test, nous avons étudié l'influence de doses très faibles de zinc ajoutées à l'eau de mer à partir de solutions fraîches de $ZnSO_4$ en eau distillée, la fécondation ayant toujours lieu en eau de mer naturelle.

Lallier (2) sur *Paracentrotus lividus*, Rulon (3) sur *Dendraster excentricus* et Waterman (4) sur *Arbacia punctulata* ont déjà montré que des quantités de zinc de l'ordre de 200 μg/l perturbent notablement le développement des larves d'Oursins : avec cette dose nous n'obtenons pas, dans nos expériences, de plutéus mesurables. Avec une addition de 40 à 50 μg/l un retard très net se manifeste dans le développement. Pour 20 μg/l le retard est encore marqué. Avec 10 μg/l le lot expérimenté ne se différencie guère du lot témoin. Ces résultats ont été obtenus aussi bien avec *Arbacia æquituberculata* qu'avec *Paracentrotus lividus*.

Dans les dernières de ces expériences, une estimation a été faite de la quantité de zinc existant naturellement dans l'eau étudiée. La méthode adoptée utilise une solution de dithizone dans le chloroforme, avec addition à l'eau de mer de thiosulfate de sodium, destiné à supprimer ou réduire considérablement les interférences des autres métaux lourds.

Les eaux employées ont ainsi montré une teneur en zinc de l'ordre de 10 μg ($\pm$ 2 μg) au litre. Il s'ensuit donc que c'est une quantité totale de 30 μg par litre de zinc qui exerce un effet toxique retardant le développement des plutéus.

Des quantités de cet ordre peuvent-elles exister en mer ? Les données malheureusement sont beaucoup moins nombreuses que celles dont nous disposons pour le cuivre : les valeurs publiées varient de 1,2 à 30 μg/l et peuvent donc atteindre le seuil critique que nous avons trouvé.

Si nous comparons maintenant l'effet du zinc à celui du cuivre, nous constatons que pour obtenir le même effet retardateur une concentration de zinc quatre fois plus forte est nécessaire : 5 μg par litre de cuivre ont un effet comparable à celui de 20 μg par litre de zinc avec cependant,

dans le cas du zinc, une variabilité plus grande des résultats. Mais de plus, les effets des deux métaux s'ajoutent : l'addition de 20 μg par litre de zinc et de 5 μg par litre de cuivre se solde par un effet retardateur semblable à celui de 10 μg par litre de cuivre.

Ainsi, bien que le seuil d'action du zinc ne soit peut-être pas fréquemment atteint, une certaine teneur en cet élément peut, venant s'additionner au cuivre, renforcer l'effet de celui-ci. Il est curieux de noter que, si l'activité nocive du zinc est quatre fois plus faible que celle du cuivre, on s'accorde à considérer que le zinc dans la lithosphère est 3 à 4 fois plus répandu que le cuivre : le rôle du zinc comme facteur écologique devrait donc être, si ce dernier rapport se vérifie pour l'eau de mer, à peu près équivalent à celui du cuivre.

(1) P. Bougis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 326.
(2) R. Lallier, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 75-102.
(3) O. Rulon, *Biol. Bull.*, 109, 1955, p. 316-327.
(4) A. J. Waterman, *Biol. Bull.*, 73, 1937, p. 401-420.

(*Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identité probable de la cystéine désulfurase « soluble » et de la cystathionase du foie du Rat.* Note (*) de Mlle **Fernande Chatagner**, Mme **Julie Labouesse**, Mlle **Odile Trautmann** et Mme **Bernadette Jollès-Bergeret** [1], présentée par M. Robert Courrier.

La cystéine désulfurase soluble du foie de rat serait identique à la cystathionase; l'action enzymatique sur la cystéine serait une désamination précédant la libération de l'hydrogène sulfuré. Un mécanisme analogue est proposé pour les autres substrats.

Ayant observé une production enzymatique d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans la fraction cytoplasmique du foie de Rat, production augmentée par l'addition de phosphate de pyridoxal [2], nous avons entrepris de purifier partiellement l'enzyme responsable de ce phénomène, de rechercher la spécificité de substrat de cette enzyme et de déterminer la nature des produits formés autres que l'hydrogène sulfuré. Parmi ces produits, l'ammoniaque présente un intérêt tout particulier étant donné que, d'après certains auteurs, la désulfuration précède la désamination alors que pour d'autres, il s'agit d'une désamination préalable au départ de H_2S [3]. C'est donc le dosage de cette substance que nous avons effectué d'abord en parallèle aux déterminations de H_2S sur le surnageant dont la préparation a été décrite [2] puis sur des fractions purifiées. Le dosage de NH_3 a été effectué, après déprotéinisation par l'acide trichloracétique du milieu d'incubation et diffusion dans des cellules de Conway, par le phénate-hypochlorite [4], la réaction enzymatique étant faite en tampon phosphate en aérobiose ou en anaérobiose en présence de phosphate de pyridoxal (PLP). La détermination de H_2S a déjà été décrite [5]. La purification a comporté des précipitations et des extractions par le sulfate d'ammonium à diverses concentrations, ce qui conduit à une préparation ES_{60}, laquelle traitée par de l'alcool donne une fraction EA_{30}. Les détails expérimentaux de ces diverses étapes de fractionnement seront décrits dans une publication ultérieure [6]. Ce fractionnement permet en moyenne d'augmenter, en ce qui concerne la formation de H_2S, l'activité spécifique de 10 fois pour ES_{60} par rapport au surnageant (soit 50 fois par rapport à l'homogénat) et de 50 fois pour EA_{30} (soit 250 fois par rapport à l'homogénat). La teneur en protéines des préparations d'enzyme est mesurée selon la méthode de Folin [7].

Signalons tout d'abord que la formation de H_2S à partir de la cystéine par le surnageant et les fractions purifiées est accompagnée d'une production de NH_3, phénomène qui n'a pas lieu avec l'homogénat de foie entier [8]. D'une manière générale, lors de réactions enzymatiques faites en atmosphère d'azote, H_2S et NH_3 se forment en quantités qui ne sont pas équimoléculaires (la quantité de NH_3 peut être double de celle de H_2S); lorsque

l'incubation est effectuée en atmosphère ordinaire, la production de NH_3 est très supérieure (de l'ordre de 10 fois plus forte), pour une même préparation enzymatique, à la formation de H_2S déterminée sous azote. Ceci nous a amenées à envisager que la désamination de la cystéine précéderait l'apparition de H_2S. Des expériences faites en présence d'arséniate ont montré qu'il en était effectivement ainsi : cette substance inhibe très fortement la formation de H_2S, sans modifier la production de NH_3 à partir de la cystéine. Ce fait avait d'ailleurs déjà été signalé par des auteurs japonais ([9]).

Pour rechercher la spécificité de l'enzyme vis-à-vis du substrat, nous avons dosé NH_3 produit à partir de divers composés [acide djencolique, DL-(+)-*allo*-cystathionine, L-cystine, DL-homocystéine, L-cystéine, DL-sérine] placés, en atmosphère ordinaire, en présence de nos préparations enzymatiques aux divers stades de purification et constaté que toutes ces substances sont désaminées à un degré plus ou moins important, l'ordre d'activité décroissante étant celui indiqué ci-dessus; cet ordre reste le même à tous les degrés de purification. En particulier, en ce qui concerne l'*allo*-cystathionine et la cystéine, nous avons observé que, pour la formation de NH_3, les rapports R des activités spécifiques :

$$R = \frac{\mu\text{moles } NH_3 \text{ libérées par unité de temps et par unité de protéine à partir de la cystathionine}}{\mu\text{moles } NH_3 \text{ libérées par unité de temps et par unité de protéine à partir de la cystéine}}$$

sont les suivants : surnageant, 3,6; ES_{60}, 3; EA_{30}, 3,4, c'est-à-dire qu'ils restent sensiblement les mêmes au cours de la purification, ce qui permet de penser que les deux substrats sont désaminés par la même enzyme. De plus, nous avons vérifié que, quel que soit le substrat, la présence d'arséniate n'influe pas sur la désamination. Or, Matsuo et Greenberg ont réussi à cristalliser une enzyme qui dégrade la cystathionine et l'homosérine ([9]) et qui, d'après ces auteurs, manifeste vis-à-vis de la cystéine une activité spécifique très élevée par rapport aux valeurs qu'on peut calculer d'après les données de la littérature concernant la désulfurase de la cystéine. Matsuo et Greenberg considèrent que l'action enzymatique de la cystathionase-homosérine désaminase consiste en une labilisation des substituants en γ et en leur élimination (cystéine pour la cystathionine, eau pour l'homosérine), la libération de NH_3 et la formation d'un acide cétonique suivant cette élimination.

D'après nos résultats, nous envisageons que la désulfurase soluble que nous étudions n'est autre que la cystathionase de Greenberg. Par contre, étant donné le mécanisme de dégradation de la cystéine par l'enzyme, à savoir d'abord une libération de NH_3 suivie de la formation de H_2S, il nous semblerait plus probable que, pour les divers substrats étudiés, la désamination précède l'élimination des substituants en γ, ceci étant

en accord avec l'influence de l'arséniate sur la désulfuration de la cystéine. Le fait que Greenberg n'a pas réussi à mettre en évidence l'homosérine dans ses milieux réactionnels, le substrat étant la cystathionine, est également en faveur de notre hypothèse; en effet, si le premier stade de la réaction est la désamination de la cystathionine, il ne peut y avoir libération d'homosérine.

Notre conclusion est donc que la cystathionase serait une désaminase peu spécifique, capable d'attaquer préférentiellement la cystathionine mais susceptible de désaminer les divers substrats étudiés par Greenberg et par nous-mêmes, elle serait très probablement identique à ce que l'on considère comme la cystéine désulfurase soluble, et peut-être également à la sérine déhydrase et à la thréonine déhydrase.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Portemer.

(2) F. Chatagner, B. Jollès-Bergeret et J. Labouesse, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3097.

(3) F. Chatagner et B. Bergeret, *Ann. Nutrition et Aliment.*, Paris, 9, 1955, p. 93.

(4) J. A. Russel, *J. Biol. Chem.*, 156, 1944, p. 457.

(5) B. Jollès-Bergeret, J. Labouesse et F. Chatagner, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 51.

(6) J. Labouesse, B. Jollès-Bergeret et F. Chatagner, Résultats non publiés.

(7) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(8) F. Chatagner et G. Sauret-Ignazi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 415.

(9) M. Suda et E. Kizu, *J. Biochem.* (Japon), 39, n° 5, 1952, p. 28.

(10) Y. Matsuo et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 516.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du* N-*bromosuccinimide sur le lysozyme de blanc d'œuf de Poule* [1]. Note de Mme **Ida Bernier** et M. **Pierre Jollès**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Frémiet.

La scission du lysozyme au niveau des résidus de tryptophane a été étudiée grâce à l'action du N-bromosuccinimide. Les résultats sont commentés à la lumière de la formule provisoire du lysozyme publiée récemment.

Patchornik, Lawson et Witkop [2] ont décrit une méthode permettant la scission spécifique d'une chaîne polypeptidique au niveau des groupements carboxyliques des résidus de tryptophane, grâce à l'action du N-bromosuccinimide (NBS).

Cette méthode donne d'excellents résultats avec des substances de faible poids moléculaire ou ne renfermant qu'un nombre restreint de résidus de tryptophane [2]. Son application est plus discutée dans le cas des protéines [3], [4], [5]. Il a semblé cependant intéressant de l'appliquer au lysozyme d'œuf, riche en tryptophane : cette enzyme en contient très probablement six résidus par molécule [6], bien que différents auteurs aient parlé d'un nombre de résidus allant de 5 à 8 [6]. Patchornik [2] et Peters [7] avaient déjà très brièvement abordé l'étude de l'action du NBS sur le lysozyme : le mérite de la présente Note est, d'une part, d'avoir retrouvé dans des conditions expérimentales différentes les mêmes résultats qualitatifs et d'autre part d'avoir abordé le côté quantitatif de la réaction et d'avoir essayé d'isoler les peptides formés au cours de la réaction grâce à la connaissance de la formule provisoire du lysozyme proposée par Jollès et coll. [8].

Conditions expérimentales. — L'action du NBS sur le lysozyme a été suivie en mesurant l'augmentation de l'azote aminé par un dosage à la ninhydrine. Différentes conditions expérimentales ont été essayées en faisant varier soit le milieu réactionnel (acide acétique de 50 à 80 %, tampon acétate pH 4), soit le nombre de molécules de NBS par molécule de tryptophane. Les conditions finalement adoptées ont été les suivantes : acide acétique à 60 %; 6 mol de NBS par molécule de tryptophane (soit 36 moles de NBS par mole de lysozyme); 20°C. Il a été vérifié que la réaction du NBS est instantanée.

Apparition de nouveaux résidus N-terminaux. — Après scission par le NBS de la chaîne peptidique du lysozyme les nouveaux résidus N-terminaux apparus ont été caractérisés par la méthode de Sanger [9]. Les DNP-acides aminés suivants ont pu être caractérisés par chromatographie sur papier dans les solvants A, B (*voir* tableau I) et celui de Rovery [10] : DNP-Arg; DNP-Val; DNP-« Leu » (DNP-Leu et DNP-Ileu), DNP-Gly et DNP-Ser.

Étude quantitative de l'action du NBS. — Le tableau I indique les rendements d'obtention des DNP-acides aminés obtenus après deux temps d'hydrolyse différents. Après chromatographie sur papier dans le solvant A, les DNP-acides aminés sont élués par un mélange acétone : HCl N(1 : 1 ; v/v) et les colorations sont lues à 360 mμ.

TABLEAU I.

Rendement en pour-cent des DNP-acides aminés obtenus après action du NBS sur le lysozyme.

Solvant.	Temps d'hydrolyse (h).	DNP-Ser.	DNP-Gly.	DNP-Val.	DNP-« Leu ».	DNP-Arg.
A..........	2	32	33	45	38	-
A..........	8	24	16	60	65	-
B..........	2	-	-	-	-	35
B..........	8	-	-	-	-	26

A, alcool isoamylique : phénol : eau (1 : 1 : 1, v/v).
B, *n*-butanol : acide formique : eau (75 : 15 : 10, v/v).

En régénérant les acides aminés libres à partir de DNP-Val et de DNP-« Leu » (HCl 10,7 N; 20 h; 110°C; sous vide) il a été possible de vérifier à nouveau que dans les conditions d'expériences choisies, DNP-Val apparaît avec un rendement environ deux fois plus important que les autres DNP-acides aminés; DNP-« Leu » renferme DNP-Leu et DNP-Ileu en parties égales.

Modification du spectre ultraviolet et activité du lysozyme après action du NBS. — La modification du spectre ultraviolet a été déterminée à 280 mμ (maximum du tryptophane). L'activité lysante a été déterminée par turbidimétrie [11] (éclaircissement d'une suspension de *M. lysodeikticus*). Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Modification du spectre ultraviolet et baisse de l'activité lysante du lysozyme après action du NBS.

	Moles de NBS/mole de lysosyme.				
	0.	6.	12.	18.	36.
Diminution de l'absorption à 280 mμ (%)........	0	32	38	58	66
Activité lysante résiduelle (%)..................	100	25	5	0	0

Discussion et séparation de quelques peptides obtenus par action du NBS. — Grâce à la formule provisoire du lysozyme [8], quatre des six enchaînements impliquant un résidu de tryptophane sont connus : Try-Val (2 fois); Try-Arg; Try-Ileu. Un cinquième enchaînement est sans doute Try-Gly. Ces données, et notamment celles concernant la présence de deux liaisons Try-Val, sont en excellent accord avec les résultats indiqués dans la présente Note. Par contre, la présence d'enchaînements Try-Ser

et Try-Leu semble improbable; il s'agit sans doute de coupures non spécifiques provoquées par le NBS (*voir* ci-dessous).

Pour confirmer d'une façon différente ces résultats, il a paru intéressant d'isoler et d'analyser quelques peptides formés après action du NBS sur le lysozyme. La séparation des peptides a été obtenue par chromatographie sur Dowex 50 X 2 et sur Sephadex G-50. Le détail de ces expériences sera publié ultérieurement. Un peptide devait cependant dès à présent retenir l'attention : Val-Ala-Try, le lysozyme contenant l'enchaînement : Try-Val-Ala-Try. Ce peptide a été effectivement trouvé, purifié et analysé. Son rendement est de l'ordre de 25 %, ce qui est en accord avec le rendement de DNP-Val (50 %), si l'on se rappelle qu'il existe deux enchaînements Try-Val.

Enfin, il est intéressant de signaler la présence du peptide (Gly, Ser, Leu). Asp. Try, provenant de l'enchaînement Tyr. (Gly, Ser, Leu)-Asp. Try. Il s'agit ici d'une réaction secondaire provoquée par le NBS qui scinde la chaîne peptidique au niveau d'un résidu de Tyr.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du United States Department of Agriculture (grant FG-Fr-106).

(2) A. Patchornik, W. B. Lawson et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4747.

(3) L. K. Ramachandran et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4028.

(4) T. Viswanatha, W. B. Lawson et B. Witkop, *Biochim. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 216.

(5) A. Quiocho, M. O' Dell et F. Friedberg, *Experientia*, 17, 1961, p. 217.

(6) P. Jollès, *The Enzymes*, 4, chap. 25, 1960, p. 431, Academic Press, New York

(7) T. Peters, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 31, 1959, p. 227.

(8) J. Jollès, P. Jollès et J. Jauregui-Adell, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1319.

(9) F. Sanger, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 565.

(10) M. Rovery et C. Fabre, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 541.

(11) P. Jollès, *Methods in Enzymology*, 5, 1961, Academic Press, New York (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ENZYMOLOGIE. — *Recherches sur les dipeptidases de* Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus. *Choix des substrats d'étude; activation par un phosphate condensé.* Note (*) de M. **Robert Cordonnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la dipeptidase de la levure (*Saccharomyces Cerevisiæ* d'origine technologique : de brasserie ou de boulangerie); ils montrent que les levures sont riches en activités dipeptidasiques variées à propos desquelles se pose un intéressant problème de spécificité :

Selon Grassmann ([1]), il n'existerait qu'une dipeptidase; pour Smith ([2]) au contraire, l'existence de dipeptidases spécifiques ne fait pas de doute.

Cependant, aucune tentative de séparation de ces différentes dipeptidases n'a été jusqu'ici entreprise, tout au moins à notre connaissance, et il nous a paru intéressant de reprendre dans ce sens l'étude du matériel dipeptidasique de la levure. Ce matériel a été extrait par autolyse d'une levure utilisée en Œnologie (*Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus*) et les activités peptidasiques déterminées suivant la technique de Grassmann et Heyde ([3]).

Une série d'expériences préliminaires sur les activités hydrolytiques des extraits bruts vis-à-vis d'un certain nombre de dipeptides [LG, AG et GG ([4])] a été réalisée dans le but, d'une part de tenter une différenciation des activités dipeptidasiques entre elles et, d'autre part, de fixer notre choix sur les substrats paraissant les plus appropriés à la poursuite de notre travail dans le sens d'une séparation éventuelle des différentes dipeptidases.

Les résultats de ces recherches préliminaires font l'objet de cette Note :

— Les autolysats de *Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus* sont riches en activités dipeptidasiques. Ils hydrolysent LG et AG beaucoup plus rapidement que GG.

— L'addition de cations lourds aux autolysats modifie profondément la vitesse d'hydrolyse de ces substrats : le cobalt inhibe l'hydrolyse de LG et AG et active fortement celle de GG; le manganèse est également un inhibiteur de LG et AG mais est sans effet sur GG.

— La dialyse des autolysats entraîne une perte en activités AG et LG asiques et, au contraire, un gain notable en activités GG asiques.

— L'hydrolyse des substrats en fonction du pH met en évidence un pH optimal différent pour l'hydrolyse de GG (7,5 environ), d'une part et de LG et AG (pH 8,0 environ), d'autre part.

— La précipitation fractionnée par l'acétone du matériel dipeptidasique partiellement purifié par dialyse et percolation sur Dowex 1 permet d'amorcer, semble-t-il, un début de séparation des activités AG asiques et GG

asique : le rapport des activités AG/GG passe en effet de 1,7 dans l'extrait enzymatique au départ à 2,7 dans la fraction 0-1 volume d'acétone.

En définitive, un ensemble de faits concordants, dont certains confirment les travaux antérieurs (en particulier activation de GG et inhibition de AG et LG par le cobalt) permet de séparer l'activité GG asique des activités AG et LG asiques.

Tout se passe comme si ces substrats, contrairement à la thèse de Grassmann, étaient hydrolysés par des enzymes différentes : l'un serait à rapprocher de la « glycyl-glycine dipeptidase » de Smith dont le substrat et l'activateur spécifique sont la GG et le cobalt ([2]); le second hydrolysant AG et LG à un pH optimal voisin de 8,0, serait la dipeptidase de Grassmann ([1]).

Le choix du substrat d'étude de cette deuxième enzyme pose un problème, car apparemment, les activités AG et LG asiques ont de nombreux points communs. Toutefois certaines de nos observations expérimentales montrent que l'hydrolyse de LG paraît être la résultante des activités de plusieurs enzymes, de plus on sait que les leucylpeptidases attaquent LGG aussi bien que LG; LG n'est donc pas un substrat spécifique des dipeptidases.

Pour ces raisons il nous a paru logique d'adopter comme substrats d'étude GG et AG.

Mais avant d'entreprendre la purification du matériel enzymatique, l'hydrolyse de AG a nécessité une étude préalable.

En effet, les autolysats de levure ou les extraits enzymatiques préparés à partir de ceux-ci hydrolysent AG avec une irrégularité qui se traduit par des vitesses d'hydrolyse le plus souvent croissantes dans les extraits bruts et décroissantes ou s'arrêtant même dans les milieux partiellement purifiés par fractionnement à l'acétone ou au sulfate d'ammonium. La dialyse entraîne également une certaine diminution de l'activité AG asique des autolysats comme s'il se trouvait dans les extraits bruts un activateur de l'enzyme.

Dans ces conditions il n'est pas possible d'établir des bilans corrects d'activités AG asiques au cours de la purification du matériel dipeptidasique.

La présence d'un activateur naturel dans les autolysats est mise en évidence en comparant les activités d'autolysats dialysés additionnés ou non d'extraits susceptibles de le contenir, extrait bouilli d'autolysat non dialysé, cendres de cet extrait : On observe alors une activation nette mais faible de l'enzyme de l'ordre de 15 à 30 %; mais cette activation est beaucoup plus considérable, 150 à 250 % environ, si l'on ajoute à l'enzyme dialysée une solution de cendres de levures.

Une recherche systématique parmi les cations et les anions a permis de préciser dans une certaine mesure, la nature de cet activateur :

— Malgré la forte inhibition de l'enzyme par le versène qui laissait présumer sa présence parmi les métaux, tous les cations éprouvés, en particulier les activateurs classiques des peptidases (Mn^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Fe^{++})

sont inhibiteurs à l'exception toutefois de Mg^{++}, mais l'activation par ce dernier n'est pas en rapport (10 à 15 %) avec celle observée par les cendres de levures.

— Parmi les anions, $SO_4^=$ et $PO_4^\equiv$ sont sans effet, $P_2O_7^{\equiv\equiv}$ est un inhibiteur puissant (85 % environ d'inhibition).

Par contre, l'anion PO_3^- *provoque, à la concentration optimale, une activation de l'ordre de* 250 *à* 300 % *environ* qui ne peut être attribuée semble-t-il à un effet complexant vis-à-vis d'un inhibiteur métallique puisque le versène ne provoque aucune activation.

Sa présence dans le milieu d'incubation enzyme-substrat permet d'obtenir des hydrolyses régulières de AG dans les préparations purifiées.

Il est également activateur de l'hydrolyse de GG, mais en présence de cobalt seulement et sans effet sur l'hydrolyse de LG.

On ne peut cependant pas affirmer que l'anion métaphosphate est l'activateur naturel de l'AG ase, car il ne nous a pas été possible d'éprouver des polyphosphates purs, plus condensés que le pyrophosphate.

On peut donc seulement dire que l'activateur de l'AG ase est un phosphate condensé, méta ou polyphosphate. Mais pour l'instant, plus que sa nature exacte, l'important pour nous, est le fait que sa présence dans le milieu d'incubation enzyme-substrat a rendu possible la poursuite de ce travail dans le sens d'une purification du matériel enzymatique.

Les conditions expérimentales de mesures d'activités, précisées dans ces recherches préliminaires sont les suivantes : pour la glycyl-glycine, pH 7,5, concentration en CO^{++}, 10^{-3} mol; pour l'alanyl-glycine, pH 8,0, concentration PO_3^- (Merck ou Prolabo exprimé en hexamétaphosphate), 10^{-3} mol.

Le Professeur Desnuelle nous a conseillé dans la poursuite de ce travail.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) GRASSMANN et KLENK, *Z. Physiol. Chem.*, 186, 1930, p. 26.

(2) SMITH, *The Enzyms*, 1, Part II, 1951.

(3) GRASSMANN et HEYDE, *Z. Physiol. Chem.*, 183, 1929, p. 32.

(4) LG, AG et GG, *dl*-leucyl-glycine, *dl*-alanyl-glycine et glycyl-glycine; LGG, leucyl-diglycine.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Technologie agricole, Montpellier.*)

IMMUNOLOGIE. — *Inhibition des réponses immunologiques après administration de doses élevées d'une protéine hétérologue.* Note de M. **Panayotis Liacopoulos**, présentée par M. Robert Courrier.

La tolérance immunitaire acquise par l'animal adulte ne semble être spécifique que pendant une courte phase. A mesure que le traitement paralysant se prolonge, la tolérance s'étend à d'autres antigènes protéiniques. Lorsque l'antigène immunisant est injecté par la même voie que l'antigène paralysant, la tolérance commune apparaît plus rapidement.

L'injection de doses élevées d'un antigène polysaccharidique ([1]) ou protéinique ([2]) est capable de produire, chez l'animal adulte, un état de tolérance ou de « paralysie immunitaire. ». Cet état est dû à l'absence de formation d'anticorps ([3]). D'après les données actuellement disponibles, la tolérance serait spécifique : les animaux, rendus tolérants par des injections de doses élevées d'un antigène, seraient susceptibles néanmoins de se sensibiliser à un autre antigène, si celui-ci est injecté simultanément à des doses convenables.

Les expériences que nous rapportons ici ont pour objet d'étudier si la spécificité de la tolérance induite chez l'animal adulte est absolue, ou si, dans certaines conditions, cet état de tolérance peut s'étendre à d'autres antigènes.

Technique. — La tolérance immunitaire a été induite avec la sérum-albumine de Bœuf, que nous dénommons antigène paralysant. Cet antigène a été injecté à des cobayes (de 400 à 500 g environ) à une dose de 800 mg par animal et par jour, dont un tiers par voie intraveineuse et deux tiers par voie intrapéritonéale. Tous les trois jours, cette injection a été remplacée par l'injection de 200 mg du même antigène précipité à l'alun, administré suivant les mêmes modalités. D'autre part, ces animaux ont reçu, afin d'éprouver la spécificité de la tolérance, une injection de deux autres antigènes protidiques, n'ayant aucune relation immunologique avec le précédent, et que nous dénommons antigènes sensibilisants : il s'agit d'ovalbumine de Poule et de γ-globulines de Lapin.

L'un et l'autre de ces deux antigènes ont été précipités à l'alun et injectés, à deux reprises, à cinq jours d'intervalle, soit par voie intrapéritonéale, soit par voie hypodermique. La chronologie des injections des antigènes sensibilisants, par rapport à l'antigène paralysant, est indiqué dans le tableau I.

Des animaux témoins, non traités avec la sérum-albumine de Bœuf, ont reçu, dans des conditions identiques, les antigènes sensibilisants.

Tous les animaux, témoins et traités, ont été sacrifiés 15 jours après la première injection sensibilisante et leur état de sensibilisation, ainsi que

la présence des anticorps dans les humeurs ont été mis en évidence à l'aide de la réaction de Schultz-Dale, de l'anaphylaxie cutanée passive et de l'hémagglutination passive des hématies marquées avec l'antigène.

Résultats. — Tous les animaux témoins, ayant reçu une injection soit avec l'ovalbumine, soit avec les γ-globulines de Lapin, ont montré des signes classiques de sensibilisation : la réaction de Schultz-Dale a déterminé une contraction maximale; l'anaphylaxie cutanée passive a été positive avec des dilutions allant de 1/64 jusqu'à 1/256. Les taux d'agglutinines se sont élevés, chez eux, de 1024 à 2560.

D'autre part, chez aucun des animaux traités par les doses massives de sérum-albumine de Bœuf, nous n'avons décelé ni état de sensibilisation, ni présence d'anticorps dans le sérum spécifiques à cet antigène.

Les animaux traités avec des doses élevées de sérum-albumine de Bœuf et ayant reçu, en outre, des injections d'ovalbumine de Poule ou de γ-globulines de Lapin, ont montré un comportement immunologique différent, en rapport avec l'intervalle qui s'est écoulé entre le début de l'injection de l'antigène paralysant et celui de l'injection des antigènes sensibilisants. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Effet d'un traitemement paralysant sur la sensibilisation de cobaye avec l'ovalbumine ou la γ-globuline de Lapin.

Voie d'introduction de l'antigène sensibilisant.	Jours après le début du traitement paralysant. 1.	4.	8.	10.	15.
Intrapéritonéale	5/5 (*)	3/5	1/5	0/7	0/3
Sous-cutanée	–	4/4	–	–	2/5

(*) Nombre d'animaux sensibilisés sur nombre d'animaux injectés avec l'antigène sensibilisant.

L'analyse des données expérimentales indique que, si les antigènes sensibilisants ont été administrés très près de l'antigène paralysant, les animaux se sont sensibilisés aux premiers. Par contre, lorsque les antigènes sensibilisants ont été administrés au moins huit jours après le début du traitement avec la sérum-albumine de Bœuf et par voie péritonéale, les animaux sont devenus réfractaires aux deux antigènes sensibilisants. Cette absence de sensibilisation a été confirmée par les trois tests mentionnés plus haut.

Cependant, si les injections des antigènes sensibilisants ont été effectuées par voie hypodermique, il semble que les délais nécessaires pour obtenir une irresponsivité immunitaire soient plus longs. Dans notre expérience, même si la première injection sensibilisante n'a été effectuée que le 15e jour du traitement paralysant, la moitié seulement des animaux traités se sont montrés réfractaires aux antigènes sensibilisants.

Il semble donc que l'administration de doses élevées d'un antigène protéinique inhibe les réactions immunologiques à d'autres antigènes, mais que la voie d'administration des antigènes joue un rôle important dans l'induction de l'état réfractaire absolu.

(1) L. D. Felton et B. Ottinger, *J. Bactériol.*, 43, 1952, p. 94.
(2) F. J. Dixon et P. H. Maurer, *J. Exp. Med.*, 101, 1955, p. 245.
(3) E. Sercarz et A. H. Coons, *Nature* (Londres), 184, 1959, p. 1080.

*(Centre de Recherches allergiques et immunologiques,
Institut National d'Hygiène, Association Claude-Bernard,
Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France).*

IMMUNOLOGIE. — *Sur l'immunité antitoxique développée chez la Vache à la suite d'injections intramammaires d'anatoxine staphylococcique.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Si nombre de chercheurs ont montré que les injections intramammaires des antigènes les plus variés déterminent dans l'organisme l'apparition d'anticorps spécifiques, on ne possède encore, malgré les recherches de Taylor [1], de Kerr et coll. [2] de Pillet et coll. [3], de Plommet [4], etc. que peu de renseignements sur l'immunité antitoxique développée à la suite de l'introduction dans la mamelle d'anatoxine staphylococcique.

Aussi, disposant de plusieurs vaches bientôt à terme, nous leur avons injecté dans la mamelle de l'anatoxine staphylococcique additionnée, soit de staphylocoques, soit d'un mélange de staphylocoques et de colibacilles tués par le formol et la chaleur ménagée (trois injections en général à 7 ou 15 jours d'intervalle, respectivement de 10, 20 et 20 ml d'un mélange à parties égales d'anatoxine et d'anavaccin). Deux vaches, servant de témoins, ont reçu, aux mêmes doses, l'antigène par voie sous-cutanée.

A diverses reprises, 45, 30 et 15 jours avant le vêlage, 3, 15 et 30 jours après, nous avons titré dans leur sérum et dans le lait des quatre quartiers (A. D., P. D., A. G., P. G.) l'antitoxine staphylococcique. Des titrages ont été également effectués dans les sérums des veaux, le premier dès la naissance.

Le tableau ci-annexé rend compte du détail de nos essais et des résultats obtenus.

On constate, à l'examen de ce tableau, avant toute injection d'antigène, la présence, dans le sérum des vaches et dans le lait de leurs quatre quartiers, d'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle [1]. Cette antitoxine augmente progressivement dans le sérum et dans le lait à la suite des injections intramammaires d'antigène staphylococcique. Son titre est parfois particulièrement élevé puisqu'il peut atteindre, le jour du vêlage, jusqu'à + 75-100 unités dans le sérum et + 200-250 unités dans le lait. Il est intéressant de remarquer que le titre antitoxique peut être plus élevé dans le lait des quartiers non injectés que dans celui des quartiers injectés, qu'ils soient situés du même côté ou du côté opposé.

Puis l'antitoxine staphylococcique diminue progressivement, lentement dans le sérum de la vache et rapidement dans le lait dès que la mamelle est entrée en lactation. Quant aux sérums des veaux, leur titre antitoxique, qui était faible ou nul à la naissance, augmente considérablement dès le 3e jour et peut demeurer élevé même après 30 jours.

TABLEAU I.

Vache n° Injections Réactions, etc.		Titre d'antitoxine staphylococcique (en unités).						
		— 45 jours.	— 30 jours.	— 15 jours.	Vêlage.	+ 3 jours.	+ 15 jours.	+ 30 jours.
24.								
	Sérum...	+10 —15	+ 10 — 15	+ 20 — 30	+ 50 — 75	-	+30 — 50	+20 —30
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml.	A. D.....	+ 1 — 2	-	-	+ 50 — 75	+ 1 — 3	+ 0,5 — 1	+ 0,2 — 0,5
	P. D.....	+ 1 — 2	+ 3 — 5	+ 10 — 15	+ 30 — 50	+ 1 — 3	+ 0,5 — 1	+ 0,2 — 0,5
	A. G.....	+ 1 — 2	-	+ 15 — 20	+ 30 — 50	+ 1 — 3	+1 — 3	+ 0,2 — 0,5
	P. G.....	+ 1 — 2	-	+ 75 —100	+ 75 —100	-	+3 — 5	+ 0,2 — 0,5
(30, 31 et 15 jours avant vêlage)								
	Veau.....	-	-	-	—2	+ 3 — 5	+3 — 5	+2 —3
946.								
	Sérum...	+ 3 — 5	+120 —150	+ 75 —100	+ 75 —100	-	—75 —100	-
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml.	A. D.....	-	+ 50 — 60	+ 40 — 50	+150 —200	-	+3 — 5	-
Vaccin anticolibacillaire.	P. D.....	-	+ 20 — 30	+ 10 — 20	+150 —200	-	+1 — 3	-
	A. G.....	-	+200 —300	+100 —200	+150 —200	-	+1 — 3	-
	P. G.....	-	-	-	+100 —150	-	+ 0,5 — 1	-
(45, 38, 30, 15 jours avant vêlage) Réaction inflammatoire du quartier injecté (AD) avec vaccin antistaphylococcique.								
	Veau.....	-	-	-	+0,5 — 1	+20 —30	+20 — 30	-
1 343.								
	Sérum...	-	+ 3 — 5	+ 20 — 30	+ 25 — 40	-	+30 — 40	+20 —25
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml *par voie sous-cutanée.*	A. D.....	-	+ 5 — 7	+ 50 — 60	+ 50 — 60	-	+ 0,5 — 1	—0,1
	P. D.....	-	+ 5 — 7	+ 60 — 80	+ 40 — 50	-	+ 0,5 — 1	—0,1
	A. G.....	-	-	+ 80 —100	+ 50 — 60	-	+ 0,5 — 1	—0,1
	P. G.....	-	-	-	-	-	-	-
(23 et 10 jours avant vêlage + vaccin anticolibacillaire)								
	Veau.....	-	-	-	+ 3 — 5	-	+10 — 15	+ 5 — 7
1 557.								
	Sérum...	+10 —20	+ 20 — 25	+ 25 — 30	+ 25 — 30	-	+25 — 30	+20 —25
Vaccin antistaphylococcique, 20 ml *par voie sous-cutanée*	A. D.....	-	-	-	-	-	-	-
	P. D.....	+ 5 — 7	+ 20 — 30	+ 50 — 75	+ 25 — 30	-	+ 0,5 — 1	—0,1
	A. G.....	+ 2 — 3	+ 20 — 30	+ 40 — 50	+ 25 — 30	-	+ 0,2 —0,5	—0,1
	P. G,....	+ 1 — 2	+ 20 — 30	+ 50 — 75	+ 25 — 30	-	+ 0,5 — 1	—0,1
(50, 40, 25 jours avant vêlage + vaccin anticolibacillaire)								
	Veau.....	-	-	-	-	+ 3 — 5	+3 — 5	+2 —3

Chez les vaches témoins immunisées par voie sous-cutanée, le taux antitoxique du sérum et du lait est nettement plus faible que chez celles immunisées par voie mammaire. Il évolue de la même façon.

Il ressort de l'ensemble de nos résultats qu'il est possible d'immuniser parfaitement des vaches en injectant l'antigène staphylococcique dans la mamelle. L'immunité, ainsi obtenue, peut être d'un degré plus élevé que celle engendrée par les injections sous-cutanées du même antigène.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) M. E. TAYLOR, *M. S. Thesis*, Iowa State University, Library Ames, 1957.

(2) M. R. KERR, J. K. L. PEARSON et J. E. F. RANKIN, *Brit Vet J.*, 115, 1959, p. 105.

(3) J. PILLET et coll., *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 365 et 591.

(4) M. PLOMMET, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 619.

(5) Sur l'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle, consulter : G. RAMON, R. RICHOU et J. DESCAZEAUX, *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401; G. RAMON, R. RICHOU, P. JULIENNE, J. JACQUET et CL. GERBEAUX, *Revue d'Immunologie*, 15, 1951, p. 329.

CANCÉROLOGIE. — *Méthode permettant d'identifier rapidement des polybenzènes cancérigènes présents dans certains milieux. Extraction partielle.* Note (*) de Mme **Simone Hatem-Champy**, transmise par M. Christian Champy.

La fixation des substances cancérigènes du type polybenzène par l'azote basique cyclique est utilisée. Un appareillage exploitant la volatilité et la tension superficielle de la pyridine hydratée assure l'extraction des substances à l'état cristallisé et le phénomène est intensifié par les surfaces nouvelles que les cristaux naissants développent.

L'affinité particulière de l'azote pyridinique pour certains cancérigènes ressort de travaux récents [1], [2]. Dans le cas des polybenzènes, cette affinité peut être exploitée pour les caractériser dans certains milieux et même pour les extraire de ces milieux.

La méthode qui va être décrite s'inspire de difficultés techniques rencontrées au cours de mesures spectrales lorsque ces mesures sont effectuées au moyen de cuves démontables présentant des surfaces rodées. En effet, on ne peut introduire dans ces cuves une solution concentrée de benzopyrène dans la pyridine sans que le benzopyrène n'apparaisse cristallisé au sommet du rodage et ne vienne se poser sur les doigts de l'opérateur. Cette cueillette particulièrement spectaculaire paraît utilisable.

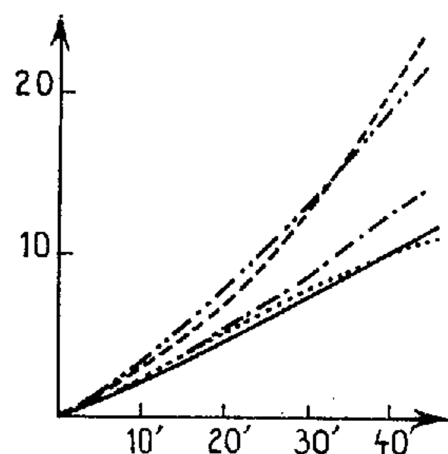


Fig. 3.

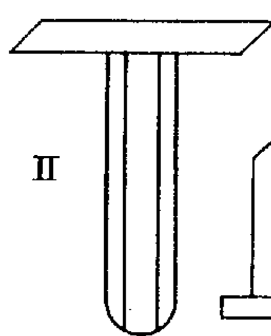


Fig. 2.

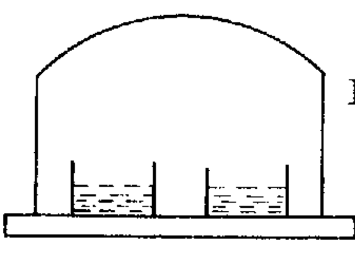


Fig. 4.

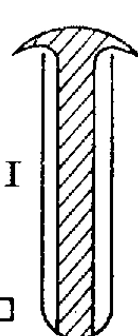


Fig. 1.

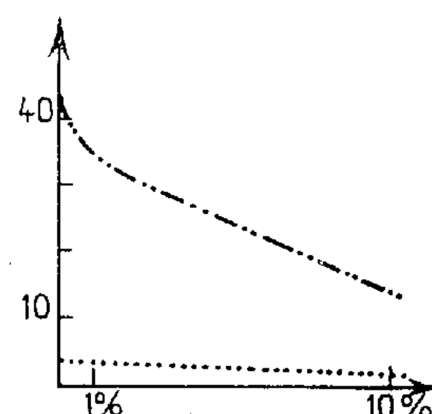


Fig. 5.

Fig. 1. — Appareil I.

Fig. 2. — Appareil II.

Fig. 3. — Perte de poids relevée à des intervalles de temps égaux.
Appareil I contenant la pyridine pure et la pyridine saturée de substances.
———— Pyridine pure;
.... Pyridine saturée de P, ≠ 0,5 %;
—·—·— Pyridine saturée de MC, ≠ 2 %;
--------- Pyridine saturée de B, ≠ 7 %;
—··—··— Pyridine saturée de DMBA, ≠ 25 %.

Fig. 4. — Coupelles dans une atmosphère limitée.
Distillation lente de l'une vers l'autre.

Fig. 5. — Absorption de systèmes pyridine-eau saturée de substances.
Densité optique mesurée en fonction de la quantité d'eau. Épaisseur traversée : 0,005 cm.
—··—··— Solution saturée de B; $\lambda = 3\,900$ Å;
.... Solution saturée de P; $\lambda = 4\,400$ Å.
Bandes d'intensité équivalente.

L'appareillage suivant permet d'étudier le phénomène (appareils I et II; *fig.* 1 et 2). L'appareil I comprend un tube fin du fond duquel s'élève une branche qui s'évase à la sortie du tube en forme de parasol : un espace, le plus étroit, est ménagé entre les surfaces en regard à la sortie du tube. L'appareil II se compose de deux tubes fins concentriques, de même hauteur, sur lesquels une plaque poreuse est posée. Introduisons dans chacun de ces appareils une solution concentrée de 3.4-benzopyrène dans la pyridine, nous voyons immédiatement la face interne du parasol et la plaque poreuse se hérisser de benzopyrène. Une pelle ainsi constituée s'emplit.

Mesurons la perte de poids de l'appareil I lorsqu'il contient successivement la pyridine pure et la pyridine saturée des polybenzènes suivants: 3.4-benzopyrène, substance très cancérigène (B) ++++; 9.10-diméthyl-1.2



Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 6 à 9. — Cristallisation des substances dans la pyridine.
Fig. 6 : (P) pérylène.
Fig. 7 : (MC) méthylcholanthrène.
Fig. 8 : (B) 3.4-benzopyrène.
Fig. 9 : (DMBA) 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène.

benzanthracène, substance très cancérigène (DMBA) ++++; méthylcholanthrène, substance moyennement cancérigène (MC) ++; pérylène, substance non cancérigène, isomère du benzopyrène (P) —. Les conditions expérimentales sont les suivantes : diamètre intérieur du tube : 0,7 cm; diamètre extérieur de la branche : 0,5 cm; hauteur du tube : 3 cm. On introduit 0,4 ml de solution dans le tube et le niveau du liquide est approximativement à 0,5 cm de l'extrémité supérieure du tube. La substance se dépose sur la face intérieure du parasol et la perte de poids est mesurée à des intervalles de temps réguliers. La mesure est faite avec la pyridine pure avant et après l'étude des solutions. Les courbes (*fig.* 3) illustrent l'expérience. On vérifie donc que l'introduction du polybenzène cancérigène dans la pyridine accélère l'évaporation du solvant de façon sensible.

Les résultats sont confirmés par l'expérience des deux coupelles contenant, l'une la pyridine, l'autre la solution de polybenzène dans la pyridine et placées côte à côte dans une atmosphère limitée (*fig.* 4). La solution distille

lentement vers le solvant lorsqu'elle est suffisamment concentrée, ce qui ne se produit qu'en présence des substances actives.

Comment expliquer cette particularité : la substance en se déposant sur les parois modifie l'état des surfaces et le rythme de l'évaporation dû à la volatilité du solvant associé à sa tension superficielle est accéléré par le développement de surfaces nouvelles. Le phénomène est conditionné par une concentration suffisante en polybenzène.

Il est intéressant de noter que l'ordre dans lequel la perte de poids progresse est celui des activités croissantes et ceci s'explique par l'affinité de l'azote basique cyclique pour les cancérigènes.

L'addition de faibles quantités d'eau à la pyridine permet de jouer simultanément sur les trois facteurs qui règlent le dépôt : la volatilité du solvant, sa tension superficielle et l'étendue des surfaces déployées. L'eau assure la progression des deux premiers facteurs mais réduit l'étendue des surfaces car la concentration des substances cancérigènes diminue quand la pyridine s'hydrate (*fig.* 5). Un maximum est à déterminer.

L'étude de la perte de poids en fonction de la quantité d'eau a été faite dans le cas du benzopyrène et du pérylène. Le mélange à 5 ‰ d'eau peut être retenu, les trois facteurs sont réglés de façon optimale dans ce mélange qui assure un dépôt maximal. La perte de poids est observée après 60 mn dans les conditions précédemment décrites avec l'appareil I pour une solution saturée de 3.4-benzopyrène. Les valeurs passent de 20 à 42 selon que la pyridine est anhydre ou hydratée à 5 ‰. La réactivité du pérylène est très faible et son étude n'est intéressante que pour souligner le choix qui se produit en faveur du benzopyrène. Ce choix s'étend aux autres substances cancérigènes de la même famille.

Les cristaux déposés sont très nets et permettent l'identification immédiate des corps (*fig.* 6 à 9).

L'azote basique cyclique qui, dans des cas nombreux, semble ouvrir la voie au cancer peut-il aussi se dresser sur sa route ?

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3191.

(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2958.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1961.

(*Suite.*)

Cromatografia pe hirtie a substantelor anorganice, de Tiberiu Nàscutiu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Probleme plane in teoria elasticitatii, Vol. I., de P. P. Teodorescu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

A geologia de Goa consideraçoes e controvérsias. Lisboa, Junta de Investigaçoes do Ultramar, 1960; 1 vol. 22 cm.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques, à l'échelle de 1/1 000 000e. *Cape Comorin*, par Henri Gaussen, P. Legris, M. Viart, publiée par The Indian council of agricultural Research; 1 planche 71 cm × 99,5 cm.

Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température, par Pierre Vallet. Texte trilingue : français, anglais, espagnol. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Cours de cristallographie. Livre III, première partie. *Radiocristallographie théorique*, par Robert Gay. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 25 cm.

Annuaire statistique de la France. Soixante-sixième volume. Nouvelle série, n° 8. *Rétrospectif.* Paris, Imprimerie nationale et Presses Universitaires de France, 1961; 1 vol. 26 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude par radioactivité des niveaux de* ^{93}Mo *et* ^{95}Mo *et essai de mise en évidence de la sous-couche* $2d_{5/2}$, par Christiane Levi née Lesueur. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1881. *Contribution à l'étude du métabolisme des produits de fission. Recherches sur l'état physico-chimique et le devenir métabolique des solutions de radiocérium*, par André Aeberhardt. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1856. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 2 fasc. 27 cm.

Académie géorgienne des sciences. Institut mathématique A. M. Razmadze. *Tselye tatchki v mnogomernykh charakh* (Points à coordonnées entières sur les sphères à plusieurs dimensions), par A. Z. Val'fich. Tiflis, 1959; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

L'origine des vertébrés, par Albert Vandel, in *Ann. Biol.* Tome 37, fasc. 1-2, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Les isopodes terrestres de l'archipel madérien, par Albert Vandel, in *Mém. Mus. nat. hist. nat.*, série A, *Zoologie*, Tome XXII, fasc. 1, 1960. Paris, Éditions du Muséum; 1 vol. 27,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **IXe Congrès international des Communications** qui se tiendra à Gênes, Italie, du 8 au 12 octobre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Étienne Szarvasi et Liliane Neuvy. *Nouveaux acétamides hétérocycliques. Recherches sur les hypotenseurs et analgésiques.* [Ce Mémoire constitue le développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1)].

2° Académie d'agriculture de France. A l'occasion du bi-centenaire (1761-1961). *Les aspects et les étapes de la recherche agronomique en France.*

3° Paulette Marquer et Marie-Claude Chamla. *L'évolution des caractères morphologiques en fonction de l'âge chez* 2089 *Français, de* 20 *à* 91 *ans.*

4° Commissariat à l'énergie atomique. *Propriétés chimiques et électrochimiques dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu, par* Guy Delarue (Thèse, Paris).

5° *Proceedings of the symposium on prestressed structures.* Compiled by Japan Society of civil engineers and Architectural Institute of Japan.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1163.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉCONOMIE RURALE. — *De la lutte contre la fièvre aphteuse et de la recherche scientifique vétérinaire en France.* Note (*) de M. **Gaston Ramon.**

La frontière allemande vient d'être ouverte au bétail vivant en provenance du département du Finistère et de 15 départements de l'Est de la France où l'abattage est pratiqué et qui ont été exempts de fièvre aphteuse pendant une période de six semaines au minimum. Il y a lieu d'insister à nouveau afin que le système de l'abattage soit étendu à l'ensemble des départements. Les Pouvoirs publics doivent, selon les vœux exprimés par l'Académie des Sciences en 1952, prêter grande attention à la lutte contre les maladies animales, contre les épizooties et à l'organisation rationnelle de la Recherche scientifique vétérinaire. Celle-ci, pour accomplir au mieux sa mission, doit être autonome, elle doit avoir son statut propre.

Dès le 4 août 1952, au moment où commençait à sévir durement en France, une épizootie aphteuse venant d'Allemagne, nous exposions dans une Note présentée à l'Académie des Sciences [1], les grandes lignes du système de lutte contre la fièvre aphteuse dont la base est l'abattage des animaux atteints de la maladie ou susceptibles d'avoir été contaminés par le virus aphteux, puis nous déclarions : « Il peut sembler aux esprits non avertis que les mesures sanitaires que nous venons d'énumérer, et en particulier l'abattage des animaux malades ou contaminés, sont très coûteuses. En fait, elles sont infiniment moins onéreuses pour les éleveurs et pour les États que les dommages occasionnés par une épizootie sévissant dans toute sa vigueur. Que coûtera, par exemple, à la France, l'épizootie présente ? Certainement plus de 100 milliards ».

Hélas ! Nos prévisions pessimistes devaient se trouver entièrement réalisées et même largement dépassées.

Dans cette même Note à l'Académie des Sciences du 4 août 1952, nous ajoutions : « La vaccination aphteuse ne peut servir que d'appoint, au système de l'abattage. Telle qu'elle est effectuée, et en mettant les choses au mieux, elle ne procure qu'une immunité relativement faible, peu durable, qui peut être mise en défaut, à chaque instant, par l'apparition d'une variété nouvelle de virus. On doit l'avouer, depuis 1945 et pendant plusieurs années, la vaccination aphteuse pratiquée soit avec du vaccin de provenance étrangère, soit avec du vaccin d'origine française, n'a pu mettre un terme à l'enzootie aphteuse, pourtant bénigne qui, jusqu'à l'automne 1951, existait en France; *a fortiori*, elle n'a pu s'opposer à la forte vague épizootique qui, à partir du printemps 1952, a envahi la totalité du territoire français ».

Nous terminions ainsi notre Note : « L'amélioration de la vaccination, le perfectionnement des méthodes permettant de combattre avec efficacité un fléau tel que la fièvre aphteuse supposent l'organisation de la Recherche vétérinaire et tout spécialement de celle consacrée aux maladies infectieuses et épidémiques des animaux. A différentes reprises dans le passé, nous avons, M. Leclainche et moi-même, réclamé mais en vain une organisation de la Recherche vétérinaire véritablement digne de ce nom. Elle existe dans de nombreux pays. La France sera-t-elle la dernière à la posséder et à s'en servir ? Ainsi, concluions-nous, la fièvre aphteuse soulève donc avec une urgence et une exigence plus grande que jamais des problèmes de la plus haute importance pour notre pays, pour son Économie rurale et pour son Économie en général. L'Académie des Sciences se doit d'y porter intérêt ».

A la suite de cette Communication, l'Académie des Sciences avait émis, sur l'heure, les vœux suivants :

« *L'Académie des Sciences, en présence de l'émotion soulevée en France, spécialement parmi les populations agricoles, par l'épizootie aphteuse qui ravage le cheptel national et qui risque de compromettre l'Économie rurale du pays et l'effort de redressement actuellement entrepris*

émet le vœu :

« *que tout soit mis en œuvre pour conjurer le fléau et pour en éviter le retour dans l'avenir,*

« *que notamment les Règlements de Police sanitaire et autres mesures qui reposent sur des bases scientifiques certaines et qui ont fait leurs preuves soient appliqués judicieusement et sans défaillance aucune, afin d'assurer la protection du bétail contre l'épizootie aphteuse et de limiter ainsi l'extension de celle-ci.*

L'Académie des Sciences émet également le vœu :

« *que la Recherche vétérinaire et principalement celle qui a pour objet la lutte contre la fièvre aphteuse et contre les maladies infectieuses et épidémiques des animaux en général soit enfin organisée et dotée de moyens suffisants pour mener à bien sa mission dans l'intérêt du Pays* ».

En outre, l'Académie avait constitué :

« *une Commission composée de MM. Leclainche, Lapicque, Javillier, Ramon, Demolon, Mayer et Lemoigne (tous Membres de l'Institut) qui était mise à la disposition des Pouvoirs publics pour étudier toutes questions que ceux-ci voudront bien lui soumettre à ces différents égards* ».

Par les soins de Messieurs les Secrétaires perpétuels, faisant toute diligence, ces vœux étaient transmis, sans retard, à la Présidence du Conseil des Ministres et au Ministère de l'Agriculture et la constitution de la Commission était portée à leur connaissance. Or les Pouvoirs publics ne prêtèrent aucune attention aux vœux de l'Académie, ils ne firent jamais appel à la Commission instituée par celle-ci. Sans doute les Pouvoirs publics n'avaient-ils que faire des savants et des chercheurs vétérinaires

spécialisés dans la lutte contre les épizooties. Aussi, au mois d'août 1952 précisément, un Haut-Commissariat à la fièvre aphteuse était créé dont le titulaire n'était pas vétérinaire et n'avait pas de compétence particulière en matière de fièvre aphteuse.

Depuis lors, à mesure qu'évoluait l'épizootie, nous avons personnellement multiplié nos interventions en faveur du système de l'abattage et de l'organisation rationnelle de la lutte contre la fièvre aphteuse, soit dans des Notes présentées devant l'Académie ([2]), soit dans des publications dans divers recueils ([3]). Nos appels ne furent pas davantage entendus et l'épizootie continua de sévir de telle façon qu'au début de l'année 1959, on avait enregistré, en France, plus de 450 000 foyers aphteux renfermant des millions d'animaux malades ou contaminés. Les pertes s'élevaient à plus de 300 milliards de francs anciens (mortalité, amaigrissement des animaux, diminution de la production du lait, etc.) auxquelles il faut ajouter celles dues aux entraves mises aux exportations de notre bétail. Notre pays fut le plus envahi, le plus touché d'Europe par l'épizootie. A la même époque, en Grande-Bretagne par exemple où le système de l'abattage est appliqué intégralement (sans vaccination), il y avait eu au total à peine 1000 foyers aphteux rapidement éteints par l'abattage et les frais occasionnés, y compris les indemnités versées aux propriétaires des animaux abattus, n'ont pas atteint 10 millions de livres sterling, soit moins de 15 milliards de francs anciens. De même, grâce au système de l'abattage, le Canada, la Suède, etc. ont su échapper à l'épizootie envahissante avec un minimum de pertes.

Cependant, après avoir été mise en œuvre, à partir du début de l'année 1957, avec des effets les plus satisfaisants, dans le département du Finistère sur la très heureuse initiative du Docteur Pérus (Directeur des Services vétérinaires de ce département), l'application du système de l'abattage a été rendue obligatoire par l'Arrêté du Ministre de l'Agriculture du 27 août 1960 dans 18 départements de l'Est de la France ([4]). Or, les journaux quotidiens du 8 juillet 1961 nous ont appris que la *frontière allemande venait d'être ouverte, à dater du 1*er *juillet, à l'importation du bétail vivant en provenance du Finistère ainsi que de quinze départements de l'Est (Ardennes, Aube, Territoire de Belfort, Côte-d'Or, Doubs, Jura, Marne, Haute-Marne, Meuse, Meurthe-et-Moselle, Moselle, Haute-Saône, Bas-Rhin, Haut-Rhin, Vosges) où se pratique l'abattage obligatoire et qui ont été exempts de fièvre aphteuse pendant une période de six semaines au minimum.*

Grâce à l'application du système de l'abattage, la France retrouve donc un débouché à l'exportation de son bétail qu'elle avait perdu depuis longtemps, du fait de l'épizootie.

Nous avons ainsi la satisfaction de penser que nos efforts entrepris dès le mois d'août 1952 (avec l'appui de l'Académie) et inlassablement poursuivis n'ont pas été entièrement vains puisque notre pays tire profit aujourd'hui, pour l'amélioration de son Économie rurale et générale,

de l'application des mesures que nous avons opiniâtrement recommandées depuis près de dix ans.

Toutefois, notre satisfaction ne sera sans mélange que lorsque ces mesures auront été étendues à tous les départements, comme nous l'avons réclamé avec insistance dans notre Note du 5 juin [5] dernier et non pas limitées aux 18 départements de l'Est et au Finistère. Mais pour ce faire, le temps presse, car si le nombre des foyers nouveaux de fièvre aphteuse a graduellement diminué pour atteindre au 15 juin un minimum inconnu depuis longtemps, il a augmenté durant la seconde quinzaine de juin. En effet, du 1er au 15 juin on a enregistré 55 foyers nouveaux et 89 du 15 au 30 juin; au 15 juin, il y a eu au total 3 132 animaux malades ou contaminés, au 30 juin 5 696; au 15 juillet, 7 435; par contre, faisons-le remarquer, durant cette seconde quinzaine de juin, il n'y a eu dans les 18 départements de l'Est, que deux foyers nouveaux dont les animaux ont été immédiatement abattus, conformément à l'arrêté du 27 août 1960. Il est donc urgent d'intervenir si l'on veut que la généralisation du système de l'abattage puisse se faire dans de bonnes conditions et avec les meilleures chances de réussite.

Le 4 août 1952, ainsi que nous l'avons rappelé, l'Académie émettait le vœu que la *Recherche vétérinaire* et principalement celle qui a pour objet la lutte contre la fièvre aphteuse et contre les maladies infectieuses et épidémiques des animaux en général soit enfin organisée et dotée de moyens suffisants pour mener à bien sa mission dans l'intérêt du pays.

C'est qu'en effet, chaque année, les pertes qu'occasionnent à l'élevage les maladies, notamment les maladies microbiennes et parasitaires et plus spécialement les enzooties et les épizooties de toute nature sont considérables. Elles peuvent être évaluées à plusieurs centaines de milliards chaque année, la fièvre aphteuse seule s'inscrit dans ces dommages pour une trentaine de milliards par an (moyenne de ces dix dernières années).

Les maladies microbiennes et parasitaires dont peuvent être atteints les animaux ne sont pas seulement très onéreuses pour notre économie nationale, beaucoup d'entre elles sont également dangereuses pour l'homme, ce sont les *anthropozoonoses*. Il en est ainsi de très nombreuses maladies infectieuses telles que la rage, la tuberculose bovine, la morve, le charbon, le botulisme, les brucelloses, les salmonelloses et paratyphoses, les staphylococcies, les rickettsioses, la psittacose, les leptospiroses, etc. qui sont transmissibles à l'espèce humaine; il en est ainsi encore des maladies parasitaires telles que les helminthiases, certaines distomatoses, la trichinose, etc. qui ont une évolution commune à certains animaux et à l'homme.

Il importe donc de rechercher les méthodes permettant de lutter toujours plus efficacement contre les maladies des animaux, de découvrir des procédés aptes à maintenir notre élevage en bon état de santé et en plein rendement, de protéger l'homme contre les menaces que font peser sur lui les anthropozoonoses, les intoxications alimentaires d'origine animale, etc.

Durant le siècle dernier et la première moitié de ce siècle, des progrès incessants et de la plus haute importance ont été faits en Médecine vétérinaire. Immédiatement après Pasteur et même avant lui, des travaux du plus grand intérêt sur la pathologie animale, tout spécialement sur les maladies qui relèvent des agents microbiens, ont été accomplis en France par d'illustres vétérinaires qui se sont révélés les précurseurs, les émules, les dignes continuateurs de Pasteur ([6]). Dans certains cas, la Médecine vétérinaire a montré la voie à suivre à la médecine de l'homme, par exemple en matière de sérothérapie et de vaccination par l'anatoxine contre le tétanos.

Des maladies comme la rage, comme la morve, etc. ont disparu de notre territoire, grâce aux efforts des vétérinaires et à l'application rigoureuse des règlements sanitaires et du système de l'abattage.

Du fait des mesures prises en 1920, et en premier lieu de l'abattage, sous la direction d'Emmanuel Leclainche et du Docteur Émile Roux qui honorèrent notre Compagnie, la France échappa à ce fléau qu'on appelle la peste bovine et qui avait fait son apparition en Belgique venant des Indes.

La lutte contre les infections animales, contre les épizooties, contre les anthropozoonoses doit être poursuivie sans désemparer, avec les moyens appropriés, en tenant compte des progrès de la Science vétérinaire. Le pays de Pasteur en matière d'éradication de la tuberculose bovine, de la fièvre aphteuse, etc. ne doit pas se laisser distancer. Il doit, comme jadis, continuer à être à l'avant-garde du combat contre les maladies des animaux et de l'homme.

Il convient de prendre toutes dispositions afin que les vétérinaires puissent être à même d'exploiter à plein rendement les méthodes de lutte contre les maladies animales, contre les épizooties, contre les anthropozoonoses.

Ceux qui parmi les vétérinaires veulent bien se consacrer à la Recherche scientifique et qui déjà ont donné à cet égard des preuves de leurs capacités, doivent être mis en possession des moyens leur permettant de mener à bien leurs travaux. Leurs efforts doivent être soutenus, coordonnés. En outre, il faut former de nouveaux chercheurs pour l'avenir afin d'assurer la pérennité de la Recherche.

Selon le vœu exprimé en 1952 par l'Académie des Sciences, la Recherche scientifique doit donc être organisée. Il serait question, paraît-il, et cela sans que l'Académie ait été consultée, non plus que sa Commission dont on continue à ignorer en haut lieu l'existence, bien que nous l'ayons rappelée à maintes reprises dans nos publications, il serait question, dis-je, de rattacher la Recherche vétérinaire, à la Recherche agronomique. La Recherche vétérinaire en voie d'organisation ferait ainsi partie intégrante de la Recherche agronomique.

Or, si la Recherche vétérinaire a quelques liens avec la Recherche agronomique, en ce qui concerne presque uniquement certaines de ses applications, ses liens sont beaucoup plus nombreux, beaucoup plus étroits avec la Recherche médicale, avec la Médecine expérimentale pour toutes les questions intéressant la Physiologie, la Pathologie, l'Immunologie, la Thérapeutique, etc. D'autre part, les thèses de Doctorat vétérinaire, comme les thèses de Doctorat en Médecine, sont soutenues devant les Facultés de Médecine. Il n'y a donc aucune raison de rattacher la Recherche scientifique vétérinaire à la Recherche agronomique plutôt qu'à la Recherche médicale. En réalité, la Recherche scientifique vétérinaire doit rassembler dans une même Organisation, les compétences spécialisées émanant de toutes les branches de la science vétérinaire. Tout en se tenant en liaison pour certaines études, pour diverses applications avec la Recherche médicale (Institut National d'Hygiène) avec le Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.) avec la Recherche agronomique, la Recherche scientifique vétérinaire doit avoir son statut propre, son autonomie.

Les Pouvoirs publics mieux inspirés que naguère, soucieux des grands intérêts de la Nation doivent, selon les vœux exprimés il y a dix ans par l'Académie des Sciences, donner toute leur attention à la lutte contre les maladies des animaux, contre les anthropozoonoses, contre les épizooties ainsi qu'à l'organisation rationnelle de la Recherche scientifique vétérinaire qui, comme l'exprimait le vœu émis par l'Académie des Sciences en 1952, doit être dotée de moyens suffisants afin de mener à bien sa mission pour le plus grand profit de l'Économie du pays et pour le bien-être des populations.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) G. Ramon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 333.

(2) G. Ramon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 777, 1010 et 1100; 235, 1952, p. 333; 238, 1954, p. 975; 239, 1954, p. 629; 240, 1955, p. 1173; 241, 1955, p. 839; 242, 1956, p. 1937; 244, 1957, p. 275; 245, 1957, p. 913.

(3) *Voir* la liste complète de nos publications, une trentaine, se rapportant à la lutte contre la fièvre aphteuse jusqu'au début de l'année 1957 in *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 47, 1957, p. 156.

(4) G. Ramon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1108.

(5) G. Ramon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3525.

(6) *Voir* à ce propos G. Ramon, *Bull. Soc. des Sciences Vétérinaires et de Médecine Comparée de Lyon*, 62, n° 5, 1960, p. 297.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines variétés différentiables de dimension* 8. Note (*) de M. **Itiro Tamura**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. On sait que $\pi_3(SO(4))$ est isomorphe à $\mathbf{Z}+\mathbf{Z}$ et engendré par ρ, σ définis par $\rho(q)q'=qq'q^{-1}$, $\sigma(q)q'=qq'$, où q, q' sont des quaternions. Soit $\{B_{m,n}, S^4, S^3\}$ le fibré de base S^4, fibre S^3 avec l'application caractéristique $m\rho+n\sigma$. Soit $\{\overline{B}_{m,n}, S^4, D^4\}$ le fibré de base S^4, fibre D^4 (la 4-boule) associé à $\{B_{m,n}, S^4, S^3\}$. $\overline{B}_{m,n}$ est une variété différentiable compacte (orientée) de dimension 8, dont le bord $B_{m,n}$ est une variété différentiable compacte (orientée) de dimension 7.

On sait que la classe de Pontrjagin $p_1(\overline{B}_{m,n})$ est $2(2m+n)\alpha$, α étant un générateur de $H^4(\overline{B}_{m,n})\approx\mathbf{Z}$, et que les variétés $B_{m,1}$ sont toutes homéomorphes à S^7 [1].

2. Nous considérerons les structures différentiables sur S^7 définies par les $B_{m,1}$. J. Milnor a défini un invariant λ' pour une variété différentiable orientée homéomorphe à S^7 [2], et S. Smale a montré récemment que, si $\lambda'(M_1)=\lambda'(M_2)$, M_1 et M_2 sont difféomorphes [3]. Nous pouvons maintenant donner explicitement la valeur de l'invariant λ' pour $B_{m,1}$ en utilisant le théorème de l'index [4] et l'intégralité du $\hat{A}$-genre [5]. Voici le résultat :

Théorème 1. — *L'invariant* λ' *de* $B_{m,1}$ (*entier* mod 28) *est égal à* $-[m(m+1)]/2$. *En particulier,* $B_{m,1}$ *est difféomorphe à la sphère normale* S^7, *si et seulement si* $m(m+1)\equiv 0 \bmod 56$.

3. Pour $\overline{B}_{m,1}$ tel que $m(m+1)\equiv 0 \bmod 56$, soit $M^8_m=\overline{B}_{m,1}\cup D^8$ la variété différentiable compacte close obtenue par recollement de $\overline{B}_{m,1}$ et de la boule D^8 le long de $\partial\overline{B}_{m,1}$ et ∂D^8 au moyen d'un difféomorphisme de $B_{m,1}$ sur S^7. Évidemment on a $\pi_i(M^8_m)=0\,(i=0, 1, 2, 3)$, $\pi_4(M^8_m)\approx\mathbf{Z}$. Inversement on peut démontrer le résultat suivant par la méthode de Smale [3] :

Théorème 2. — *Toute variété différentiable compacte close* M^8 *de dimension* 8 *telle que* $\pi_i(M^8)=0$ $(i=0, 1, 2, 3)$, $\pi_4(M^8)\approx\mathbf{Z}$, *est difféomorphe à une* M^8_m, $m(m+1)\equiv 0 \bmod 56$.

4. Soit, pour m entier quelconque, $X^8_m=\overline{B}_{m,1}\cup D^8$ la variété triangulée compacte close obtenue par recollement de $\overline{B}_{m,1}$ et D^8 le long de $\partial\overline{B}_{m,1}$ et ∂D^8 au moyen d'un homéomorphisme de $B_{m,1}$ sur S^7 [6]. X^8_m et $X^8_{m'}$

ont même type d'homotopie si et seulement si $m \equiv m' \bmod 12$ (7). Il résulte aisément du théorème 2 que si X^8_m a une structure différentiable, elle doit être homéomorphe à une $M^8_{m'}$, $m'(m'+1)$ étant $\equiv 0 \bmod 56$. D'autre part, il faut qu'on ait $m \equiv m' \bmod 12$, d'où immédiatement $m(m+1) \equiv 0 \bmod 4$. On a donc :

THÉORÈME 3. — *Si* $m(m+1) \not\equiv 0 \bmod 4$, *la variété triangulée compacte close* X^8_m *de dimension* 8 *ne peut être munie d'aucune structure différentiable globale.*

5. M^8_0 et M^8_{48} ont même type d'homotopie (7). On peut calculer les nombres de Pontrjagin de ces variétés moyennant la formule mentionnée au paragraphe 1 et le théorème de l'index. Nous obtenons le résultat suivant :

$$p_1^2(M^8_0)\,[M^8_0] = 4 \qquad p_2(M^8_0)\,[M^8_0] = 7,$$
$$p_1^2(M^8_{48})\,[M^8_{48}] = 37\,636, \qquad p_2(M^8_{48})\,[M^8_{48}] = 5\,383.$$

On voit donc :

THÉORÈME 4. — *Les nombres de Pontrjagin ne sont pas des invariants du type d'homotopie.*

Les détails des démonstrations paraîtront ailleurs.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) J. MILNOR, *Ann. Math.*, 64, 1956, p. 399-405.

(2) J. MILNOR, *Differentiable manifolds which are homotopy spheres* (mimeographed), Princeton University, 1959.

(3) S. SMALE, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 373-375.

(4) F. HIRZEBRUCH, *Neue topologische Methoden in der algebraischen Geometrie*, Springer, 1956.

(5) M. F. ATIYAH et F. HIRZEBRUCH, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 65, 1959, p. 276-281; A. BOREL et F. HIRZEBRUCH, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 491-504.

(6) R. THOM, *Les classes caractéristiques de Pontrjagin des variétés triangulées*, *Topologia Algebraica*, Mexico, 1958, p. 54-67.

(7) N. SHIMADA, *Nagoya Math. J.*, 12, 1957, p. 59-69.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Théorèmes ergodiques non commutatifs.* Note (*) de M. **Istvan Kovács**, transmise par M. Gaston Julia.

Le but de cette Note est d'étendre à la théorie de l' « intégration non commutative » (1) quelques notions et résultats de la théorie ergodique dans un espace mesuré abstrait.

1. Soient $\mathfrak{H}$ un espace hilbertien complexe, $\mathcal{A}$ une algèbre de von Neumann dans $\mathfrak{H}$. Le système $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ est appelé un *espace mesurable non commutatif*. Un *espace mesuré non commutatif* (en anglais « gage space ») est un système $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ se composant d'un espace mesurable non commutatif $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ et d'une trace normale semi-finie φ sur $\mathcal{A}$. $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ est dit *fini* si φ est finie; $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ est dit *régulier* si φ est fidèle. Pour un espace mesuré non commutatif $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$, soit $\mathcal{B}(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ l'$\star$-algèbre des opérateurs mesurables par rapport à $\mathcal{A}$, et soit $L^p(\varphi)$ $(1 \leq p < +\infty)$ l'espace normé complet des $T \in \mathcal{B}(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ qui sont de *puissance* $p^{\text{ième}}$ *intégrables* par rapport à φ. $L^\infty(\varphi)$ est identifié à $\mathcal{A}$.

Définition 1. — Soit $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ un espace mesurable non commutatif. On appelle *transformation mesurable* de $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ un $\star$-endomorphisme θ de $\mathcal{B}(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ possédant les propriétés suivantes :

(i) $\theta(I) = I$ (I désigne l'opérateur identique de $\mathfrak{H}$);

(ii) la restriction de θ à $\mathcal{A}$ est un $\star$-endomorphisme normal de $\mathcal{A}$ transformant l'ensemble des projecteurs algébriquement finis de $\mathcal{A}$ dans lui-même. La transformation mesurable θ est dite *inversible* si elle est un $\star$-automorphisme de $\mathcal{B}(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ dont la restriction à $\mathcal{A}$ est un $\star$-automorphisme de $\mathcal{A}$.

Théorème 1. — *Soient* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ *un espace mesuré non commutatif fini régulier,* θ *une transformation mesurable de* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$. *Supposons qu'il existe un nombre positif* M *tel que pour tout projecteur* $P \in \mathcal{A}$ *et pour tout entier* n, *on ait*

$$\frac{1}{n}\sum_{j=0}^{n-1}\varphi(\theta^j(P)) \leq M\varphi(P).$$

Alors, θ *est une application linéaire continue de* $L^p(\varphi)$ $(1 \leq p < +\infty)$ *dans lui-même et la suite* $\left\{1/n\sum_{j=0}^{n-1}\theta^j\right\}_{n=1}^{\infty}$ *est fortement convergente dans l'espace de Banach complexe* $L^p(\varphi)$.

Ce théorème peut être regardé comme le pendant non commutatif du théorème ergodique de von Neumann-Dunford-Miller. Dans la démonstration, on fait usage, entre autres, des lemmes suivants :

Lemme 1. — *Soient* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ *un espace mesuré non commutatif régulier,* $\mathfrak{m}$ *l'idéal de définition de* φ. *Soit* Φ *une application linéaire définie sur* $\mathfrak{m}$ *transformant, pour tout* p $(1 \leq p < +\infty)$, *l'espace* $L^p(\varphi)$ *dans lui-même. Si l'appli-*

cation $T \to \Phi(T)$ $(T \in \mathfrak{m})$ *est continue pour* $p = 1$ *et* $p = +\infty$, *elle est continue aussi pour tout autre p,* $1 \leq p < +\infty$.

Ce lemme est obtenu comme une conséquence de l'analogue non commutatif du théorème de convexité de M. Riesz.

LEMME 2. — *Soient* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ *un espace mesuré non commutatif fini régulier,* θ *une transformation mesurable de* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$. *Supposons qu'il existe un nombre positif* K *tel que pour tout projecteur* $P \in \mathcal{A}$, *on ait*

$$\varphi(\theta(P)) \leq K\varphi(P).$$

θ *est alors, pour tout* p $(1 \leq p < +\infty)$ *une application linéaire continue de* $L^p(\varphi)$ *dans lui-même.*

Les démonstrations de ces résultats sont modelées sur celles des résultats correspondants de la théorie de l'intégration ordinaire. Dans les détails, on fait usage de certaines méthodes dues à M. J. Dixmier (²).

2 (³). Soient $\mathcal{A}$ une algèbre de von Neumann finie, $\mathcal{G}$ un groupe d'$\star$-automorphismes de $\mathcal{A}$. Soit $P^{\mathcal{G}}$ l'ensemble des traces normales φ sur $\mathcal{A}$ telles que : 1° $\varphi(I) = 1$; 2° $\varphi(\theta(P)) = \varphi(P)$ pour tout projecteur $P \in \mathcal{A}$ et pour tout $\theta \in \mathcal{G}$. Il est évident que $P^{\mathcal{G}}$ est un ensemble convexe dans le dual de l'espace de Banach $\mathcal{A}$. Le théorème suivant caractérise les points extrémaux de $P^{\mathcal{G}}$.

THÉORÈME 2. — *Pour que* $\varphi \in P^{\mathcal{G}}$ *soit un point extrémal de* $P^{\mathcal{G}}$, *il faut et il suffit que pour tout projecteur* P *du centre de* $\mathcal{A}$ *invariant par* $\mathcal{G}$ *on ait* $\varphi(PT) = \varphi(P)\varphi(T)$ *pour tout* $T \in \mathcal{A}$.

DÉFINITION 2. — Soient $\mathcal{A}$ une algèbre de von Neumann, $\mathcal{G}$ un groupe d'$\star$-automorphismes de $\mathcal{A}$ et φ une trace normale sur $\mathcal{A}$. On dit que φ est *$\mathcal{G}$-ergodique* si pour tout projecteur P du centre de $\mathcal{A}$ tel que $E_\varphi \theta(P) = E_\varphi P$ pour tout $\theta \in \mathcal{G}$ (E_φ désigne le support de φ), on a $\varphi(P) = 0$ ou $\varphi(I - P) = 0$.

THÉORÈME 3. — *Soient* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A}, \varphi)$ *un espace mesuré non commutatif,* $\mathcal{G}$ *un groupe de transformations mesurables inversibles de* $(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$. *Pour que* φ *soit* $\mathcal{G}$*-ergodique, il faut et il suffit que pour tout élément* T *de* $\mathcal{B}(\mathfrak{H}, \mathcal{A})$ *affilié au centre de* $\mathcal{A}$ *tel que* $E_\varphi \theta(T) = E_\varphi T$ *pour tout* $\theta \in \mathcal{G}$, *on ait* $T = \lambda E_\varphi$, *où* λ *est un nombre complexe.*

Il résulte des théorèmes 2 et 3 le

THÉORÈME 4. — *Pour que* $\varphi \in P^{\mathcal{G}}$ *soit un point extrémal de* $P^{\mathcal{G}}$, *il faut et il suffit que* φ *soit* $\mathcal{G}$*-ergodique.*

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(¹) I. E. SEGAL, *Ann. Math.*, 57, 1953, p. 401-457; T. OGASAWARA et K. YOSHINAGA, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, 18, 1955, p. 311-347.

(²) J. DIXMIER, *Bull. Soc. math. Fr.*, 81, 1953, p. 9-39.

(³) Les résultats qui suivent sont proches de certains résultats contenus dans les Mémoires suivants : I. E. SEGAL, *Duke Math. J.*, 18, 1951, p. 221-265; H. UMEGAKI, *Japanese J. Math.*, 22, 1952, p. 27-50.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Couples de variétés non holonomes de l'espace projectif à trois dimensions.* Note (*) de MM. **Ilie Popa** et **Gheorghe Gheorghiev**, présentée par M. René Garnier.

On présente la géométrie projective différentielle des variétés tridimensionnelles engendrées par : *a.* une paire d'éléments linéaires (de Cartan); *b.* une paire d'éléments de contact (de Lie) et *c.* une paire mixte.

1. Si l'on considère les variétés tridimensionnelles engendrées par : *a.* une paire d'éléments linéaires A_0A_1, A_3A_2 ayant pour centres A_0, respectivement, A_3 ; *b.* une paire d'éléments de contact $B_0B_1B_2$, $B_3B_1B_2$ ayant pour centres B_0, B_3 ou *c.* un élément linéaire C_0C_1 de centre C_0 et un élément de contact $C_3C_1C_2$ de centre C_3, on constate que, dans tous ces cas, les repères d'ordre zéro dépendent de cinq paramètres secondaires, formant évidemment un sous-groupe. On peut imaginer divers modes de liaisons entre les géométries de ces variétés; en voici un : partons du cas *a*; à la droite A_0A_3, considérée comme appartenant à la gerbe de centre A_0, correspond une droite par A_3 qui, avec A_3A_2, détermine un élément de contact de centre A_3. Nous obtenons de cette manière, une configuration qui entre dans le cas *c*. Si, en même temps, on répète l'opération en partant de A_3, on obtient des couples d'éléments de contact, c'est-à-dire le cas *b*. Et ainsi de suite.

En déterminant un repère projectif, nous aurons — dans tous les cas mentionnés — les formules de Frenet-Cartan :

$$dA_i = \omega_i^j A_j, \qquad \text{avec} \quad i, j = 0, 1, 2, 3,$$

et

$$\omega_i^j = \Gamma_{ik}^j \omega^k, \qquad \text{avec} \quad k = 1, 2, 3,$$

où

$$\omega^k = \omega_0^k,$$

2. Variétés *a*. Correspondance entre « champs de directions ». — En excluant le cas des éléments linéaires incidents, un repère invariant attaché à la variété est donné par

$$(1) \qquad \Gamma_{32}^1 = \Gamma_{33}^0 = 0,$$

$$(2) \qquad \Gamma_{32}^0 = \Gamma_{33}^1 = \Gamma_{31}^2 = 1.$$

Dans ce cas, les sommets A_1, A_2 du repère sont obtenus de la manière suivante : A_1 est à l'intersection de A_0A_1 avec le plan $A_3A_2A_1$ déterminé au n° 1, « associé » au rayon A_0A_3 (de la gerbe de centre A_0); A_2 est à l'intersection de A_3A_2 avec le cône de Malus de l'élément linéaire A_0A_3 de centre A_0.

Nous avons exclu le cas $\Gamma^1_{33} = 0$ qui signifie que le plan « associé » passe par A_0.

Il s'ensuit que les quatre coefficients, différents de ceux de (1) et (2), de ω_3^i $(i = 0, 1, 2)$ de même que ceux de ω_1^j $(j = 2, 3)$, ω_2^k $(k = 0, 1)$ sont les invariants du premier ordre de la variété; la variété a encore au plus 13 invariants du second ordre. Des droites et points caractéristiques des divers plans coordonnés soumis à des déplacements uniparamétriques invariants; des quadriques ayant des contacts (réglés) avec les surfaces réglées coordonnées; des complexes linéaires tangents aux complexes de la configuration et soumis à des conditions supplémentaires invariantes, etc. fournissent des interprétations géométriques simples des 29 invariants de la variété.

3. Variétés subordonnées. — Signalons trois cas particuliers de la correspondance « des champs de directions », dont le degré de généralité est toutefois assez grand.

α. *La correspondance de deux complexes de droites.* — Nous prenons comme « centres », sur les rayons du couple des complexes donnés, des points tels que le plan associé à chaque rayon passe par l'autre point; ce qui donne

$$\Gamma^2_{11} = 0, \qquad \Gamma^1_{21} = \Gamma^1_{22}\Gamma^0_{31} + \Gamma^1_{23}\Gamma^1_{31}. \tag{3}$$

Les formules de Frenet-Cartan du n° 1, avec les conditions (1), (2) et (3) donnent la géométrie d'un couple quelconque de complexes.

Le cas remarquable des couples T est caractérisé par

$$\Gamma^2_{13}\Gamma^1_{22} - 1 = \Gamma^2_{13}\Gamma^1_{23} - \Gamma^2_{12} = \Gamma^2_{12}\Gamma^1_{31} - \Gamma^2_{13}\Gamma^1_{21} + \Gamma^0_{31} = 0.$$

β. *La correspondance d'un complexe avec un espace ponctuel.* — Nous prenons comme « centre », A_0, sur le rayon A_0A_1 du complexe le point dont le plan associé passe par A_3; la droite A_2A_3 est la correspondante de A_0A_3 (considérée comme appartenant à la gerbe de centre A_0), ce qui donne

$$\Gamma^2_{11} = \Gamma^0_{31} = \Gamma^1_{31} = 0.$$

γ. La géométrie de *la correspondance de deux espaces* est donnée par les formules de Frenet-Cartan avec les particularisations (1), (2) et

$$\Gamma^0_{31} = \Gamma^1_{31} = \Gamma^2_{32} = \Gamma^2_{33} = 0.$$

Mentionnons que, dans notre Note (1), nous avons réduit à ce cas la géométrie d'un complexe de droites et celle d'une congruence de courbes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) Gh. Gheorghiev et I. Popa, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2661.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

CALCUL ANALOGIQUE. — *Étude analogique de la fonction de concentration au voisinage d'un cristal en voie de croissance régulière.* Note (*) de MM. **Jean Boscher** et **Stanislas Goldsztaub**, présentée par M. Joseph Pérès.

Poursuivant des expériences sur la croissance des cristaux, nous avons comparé les résultats de l'étude expérimentale et de l'étude théorique de la fonction de concentration de la solution au voisinage d'un cristal en croissance régulière.

L'étude expérimentale a été effectuée directement en photographiant, au moyen d'un microscope interférentiel en lumière blanche polarisée, l'évolution de cristaux cubiques de $NaClO_3$ croissant à partir d'une solution aqueuse sursaturée.

Pour ces expériences, nous avons utilisé une cuve mince, à fond horizontal et à faces parallèles, de dimensions 20 × 20 × 0,2 mm environ.

Les cristaux limités par les faces (100) dont on étudiait la croissance, avaient quelques dixièmes de millimètre de côté. La température pouvait être considérée comme sensiblement constante (la cuve contenant la solution présentant une teinte plate en l'absence de cristaux). Enfin la sursaturation a été choisie de telle façon que la croissance soit régulière, c'est-à-dire que les faces cristallines demeurassent planes et parallèles pendant la croissance.

En raison des conditions expérimentales le problème peut être considéré comme un problème plan; l'étude théorique a donc été limitée, dans un plan horizontal, au domaine $(\mathcal{D})$ compris entre le carré *abcd*, section droite du cristal, et le contour Γ figurant les limites de la cuve. Dans ce domaine la fonction de concentration C (M, *t*) est régie par l'équation aux dérivées partielles

$$\Delta C = \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t}, \qquad (1)$$

D étant le coefficient de diffusion supposé constant en première approximation.

La détermination de la fonction C s'effectue aisément à l'aide d'un réseau résistif. En effet, soit C'_i et C_i les valeurs, aux instants t' et $t = t' + \delta t$, prises par la fonction de concentration au nœud *i* d'un quadrillage régulier de largeur de maille ε tracé dans le plan du domaine $(\mathcal{D})$.

Pour une croix (0, 1, 2, 3, 4) de ce quadrillage l'équation (1) s'écrit sous forme d'une relation aux différences finies :

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 - 4C_0 = \frac{\varepsilon^2}{D}\frac{C_0 - C'_0}{\delta t}.$$

Considérons alors un réseau composé de résistances r. Soit V_i le potentiel qui apparaît en un quelconque nœud i de ce réseau et soit $\overline{V}_i$ le potentiel à partir duquel le nœud i est alimenté par l'intermédiaire d'une résistance R.

La loi de Kirchhoff appliquée à une croix (0, 1, 2, 3, 4) nous donne

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_4 - 4V_0 = \frac{r}{R}(V_0 - \overline{V}_0).$$

En posant

$$\frac{r}{R} = \frac{\varepsilon^2}{D\,\delta t} \qquad \text{et} \qquad \overline{V}_0 = C'_0,$$

il vient $C_i = V_i$.

On peut donc déterminer le champ de la fonction C pour des temps en progression arithmétique de raison δt à condition de connaître le champ de cette même fonction à un instant donné. En raison des observations faites pendant les expériences de croissance nous avons admis que la concentration est uniforme dans tout le domaine $(\mathcal{D})$ à l'instant initial.

Enfin pour résoudre le problème posé il faut également tenir compte des données aux limites suivantes :

a. Le gradient de concentration tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du cristal, d'où la condition C = Cte sur un cercle de rayon suffisamment grand et ayant même centre que la section droite *abcd* du cristal.

b. La croissance étant régulière l'apport de matière est le même en tout point de la frontière qui limite le cristal, il en résulte que la dérivée normale dC/dn de la fonction C garde une valeur constante, le long de cette frontière. Mais en outre la frontière se déplace parallèlement à elle-même avec une vitesse $v = k\,D(dC/dn)$, k étant une constante, et il faut tenir compte de ce déplacement pendant le temps δt.

En raison de la section carrée *abcd* du cristal nous avons déterminé δt de telle façon que le déplacement $v\,\delta t$ corresponde à une largeur de maille, soit

$$\varepsilon = v\,\delta t = k\,D\,\delta t\,\frac{dC}{dn},$$

d'où

$$\frac{\varepsilon^2}{D\,\delta t} = \frac{r}{R} = \varepsilon k\,\frac{dC}{dn}.$$

Notons enfin que cette étude a été limitée à la période de croissance pendant laquelle la vitesse v peut être considérée comme constante. Afin de poursuivre la détermination des champs successifs de la fonction C au-delà de cette période il faudrait tenir compte de la variation de v en fonction du temps.

Les solutions de l'équation (1) ainsi obtenues ont été comparées avec les courbes d'égale concentration matérialisées par les franges d'interférence observées avec le microscope interférentiel. On a constaté un accord très satisfaisant.



En conclusion les résultats obtenus montrent que la croissance régulière peut être décrite convenablement à partir de l'équation de diffusion de Fick, compte tenu des données aux limites envisagées.

La méthode analogique des réseaux résistifs est donc susceptible de fournir des indications intéressantes pour l'étude des problèmes de croissance cristalline.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

STATISTIQUE. — *Construction d'estimateurs asymptotiquement exhaustif*. Note (*) de Mlle **Nora Snoeck**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On montre que des hypothèses beaucoup plus faibles que celles habituellement utilisées pour l'étude du maximum de vraisemblance sont suffisantes pour permettre la construction d'un estimateur asymptotiquement exhaustif.

1. Soit $\{\mathfrak{X}_n\}$; $n = 1, 2, \ldots$ une suite d'ensembles portant des corps boréliens $\mathfrak{A}_n$. Soit Θ une partie ouverte de la droite réelle. Pour chaque n et chaque $\theta \in \Theta$ soient $P_{n,\theta}$ et $Q_{n,\theta}$ des mesures de probabilité sur $\mathfrak{A}_n$. Nous dirons que les suites $\{P_{n,\theta}\}$ et $\{Q_{n,\theta}\}$ sont différentiellement équivalentes si pour tout $\theta \in \Theta$ et tout nombre réel $b > 0$:

$$\sup\left\{\left| P_{n,\theta+\frac{t}{\sqrt{n}}}(A) - Q_{n,\theta+\frac{t}{\sqrt{n}}}\right|; |t| \leq b, A \in \mathfrak{A}_n\right\}$$

tend vers zéro lorsque $n \to \infty$. Soit T_n une fonction numérique définie sur $\mathfrak{X}_n$ et mesurable pour $\mathfrak{A}_n$. La suite T_n est dite asymptotiquement exhaustive pour $\{P_{n,\theta}\}$ s'il existe une suite $\{Q_{n,\theta}\}$ différentiellement équivalente à $\{P_{n,\theta}\}$ telle que T_n soit exhaustif pour $\{Q_{n,\theta};\ \theta \in \Theta\}$.

2. Soit $\Lambda_n(\theta, t)$ le logarithme du rapport de vraisemblance de $P_{n,\theta+(t/\sqrt{n})}$ à $P_{n,\theta}$. On considérera dans ce paragraphe Λ_n comme variable aléatoire pour la mesure $P_{n,\theta}$. Soit $\mathcal{L}(\Lambda_n)$ la loi de Λ_n.

Considérons les conditions suivantes :

$$(1) \qquad \mathcal{L}[\Lambda_n(\theta, t)] \to \mathfrak{N}\left[-\frac{\sigma^2(\theta)}{2}; \sigma^2(\theta)\right],$$

où $\mathfrak{N}(\mu; \sigma^2)$ est la loi normale de moyenne μ et variance σ^2.

(2) La différence $\Lambda_n(\theta, t) - t\Lambda_n(\theta, 1)$ converge en probabilité vers une fonction certaine de t.

(3) Si $t_n \to t$ alors $\Lambda_n(\theta, t_n) - \Lambda_n(\theta, t) \to 0$ en probabilité.

(4) La variance $\sigma^2(\theta)$ est continue en θ et $\sigma^2(\theta) > 0$.

(5) Pour chaque n il existe une fonction mesurable $\mathfrak{A}_n$, soit θ_n, telle que pour tout $\varepsilon > 0$, et $\theta \in \Theta$ il existe un $b(\varepsilon, \theta)$ pour lequel

$$P_{n,\theta}\{\sqrt{n}\,|\theta_n - \theta| > b(\varepsilon, \theta)\} < \varepsilon$$

pour tout entier n.

(6) Il existe une suite $\{Q_{n,\theta}\}$ différentiellement équivalente à $\{P_{n,\theta}\}$ telle que $Q_{n,\theta}(A)$ soit pour chaque $A \in \mathfrak{A}_n$ une fonction mesurable de θ.

3. Si les conditions (1)-(6) sont vérifiées on peut supposer en remplaçant au besoin $\{P_{n,\theta}\}$ par une suite différentiellement équivalente que $\Lambda_n(\theta, 1)$ est simultanément mesurable en x et θ.

Théorème 1 ([3]). — *Supposons les conditions* (1) à (6) *satisfaites et posons* $\Delta_n(\theta) = \Lambda_n(\theta, 1) + 1/2\,\sigma^2(\theta)$. *Soit* $\bar{\theta}_n$ *le point de* Θ *de la forme* $k/\sqrt{n}$, *k entier, le plus proche de* θ_n. *Soit* T_n *une fonction mesurable* $\mathfrak{A}_n$. *Posons*

$T_n = \bar{\theta}_n + \Delta_n(\bar{\theta}_n)\left[\sqrt{n}\,\sigma^2(\bar{\theta}_n)\right]^{-1} + \varepsilon_n$. *Si* $\varepsilon_n\sqrt{n}$ *converge vers zéro en probabilité pour tous les* $P_{n,\theta}$ *alors la suite* $\{T_n\}$ *est asymptotiquement exhaustive et*

$$\mathcal{L}\left[\sqrt{n}(T_n-\theta)\mid P_{n,\theta}\right]\to \mathcal{N}[0,\sigma^{-2}(\theta)].$$

4. Supposons que $P_{n,\theta}$ soit la distribution d'une suite $\{X_1, X_2, \ldots, X_n\}$ de variables indépendantes telles que X_j ait une densité $f(x, \theta)$ par rapport à une mesure donnée μ. Soit $g(x;\ \theta,\ t)$ le rapport

$$g(x, \theta, t) = f\left[x, \theta + \frac{t}{\sqrt{n}}\right][f(x, \theta)]^{-1}.$$

Théorème 2. — *Les conditions* (1) *à* (6) *sont satisfaites toutes les fois que les conditions* (I) *à* (IV) *suivantes le sont :*

(I) $$\int |f(x, \theta') - f(x, \theta)|\,\mu\,dx > 0 \quad \text{si} \quad \theta' \neq \theta,$$

(II) $$\lim_{t\to 0}\frac{1}{t^2}\int\left[\frac{f(x, \theta+t)}{f(x, \theta)} - 1\right]f(x, \theta)\,\mu(dx) = 0.$$

Il existe une fonction $\varphi(x, \theta)$ *telle que*

$$0 \leq \int \varphi^2(x, \theta)f(x, \theta)\,\mu(dx) = \sigma^2(\theta) < \infty$$

et que

(III) $$\lim_{t\to 0}\frac{1}{t^2}\int\left[\frac{f(x, \theta+t)}{f(x, \theta)} - 1 - t\,\varphi(x, \theta)\right]^2 f(x, \theta)\,\mu(dx) = 0.$$

(IV) *Si* $\theta_n \to \theta_0$ *alors* $\mathcal{L}[\varphi(x, \theta_n)\,|\,\theta_n] \to \mathcal{L}[\varphi(x, \theta_0)\,|\theta_0]$

(V) Pour chaque $\theta_0 \in \Theta$ et $\varepsilon > 0$ il existe un $\delta > 0$ et un $b < \infty$ tels que $\theta - \theta_0| < \delta$ entraîne

$$\int_{|\varphi|>b}\varphi^2(x, \theta)f(x, \theta)\,\mu(dx) < \varepsilon.$$

La démonstration peut se faire en remarquant que dans le cas présent, les conditions (1), (2), (3) sont équivalentes aux conditions (1′), (2′), (3′) suivantes :

(1′) $$\mathcal{L}\left\{\sum_{j=1}^{n}[g(X_j;\ \theta,\ t) - 1]\,|\,P_{n,\theta}\right\} \to \mathcal{N}[0, \sigma^2(\theta)],$$

(2′) $$\sum_{j=1}^{n}\{g(X_j;\ \theta,\ t) - 1 - t[g(X_j;\ \theta,\ 1)] - 1]\}$$

tend vers une fonction certaine de t.

(3′) Si $t_n \to t$ alors

$$\sum_{j=1}^{n}[g(X_j;\ \theta,\ t_n) - g(X_j;\ \theta,\ t)] \to 0 \quad \text{en probabilité.}$$

5. *Exemple* (¹). — Dans le cas où la densité est donnée par

$$f(x, \theta) = C(\alpha)\exp\{-|x-\theta|\}, \qquad \alpha > \frac{1}{2}$$

on peut prendre pour $\hat{\theta}_n$ la moyenne $\bar{x}_n$ de l'échantillon de n variables et T_n serait alors donné par

$$T_n = \bar{x}_n + \frac{K(\alpha)}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^{n} \left\{ |x_j - \bar{x}_n|^{\alpha} - \left| x_j - \bar{x}_n - \frac{1}{\sqrt{n}} \right|^{\alpha} \right\} + \varepsilon_n,$$

avec $2\varepsilon_n\sqrt{n} \to 0$ lorsque $n \to \infty$ et

$$K(\alpha)\,\Gamma\left(2 - \frac{1}{\alpha}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right).$$

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) H. E. DANIELS, *Proc. of the Fourth Berkeley Symposium* (sous presse).

(2) C. KRAFT et L. LECAM, *Ann. Math. Stat.*, 27, 1956, p. 1174.

(3) L. LE CAM, *Univ. of Calif. Publ. Stat.*, 3, 1960, p. 37.

(4) L. LE CAM, *Proc. of the Third Berkeley Symposium*, 1, 1956, p. 129.

(5) H. WALD, *Ann. Math. Stat.*, 20, 1949, p. 515.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Micromanomètre et tube de Pitot destinés à l'exploration du profil de vitesse dans un écoulement d'eau de convection naturelle entre deux plaques verticales parallèles.* Note (*) de MM. **Lucien Santon** et **Philippe Vernier**, transmise par M. Louis Néel.

Pour l'étude du transfert de chaleur dans certains cas de refroidissement des réacteurs nucléaires du type piscine, la connaissance de la répartition des vitesses entre deux éléments chauffants est primordiale. On a mis au point un tube de Pitot et un micromanomètre pour effectuer ces mesures sur une maquette expérimentale.

Entre deux plaques écartées de 5 à 12 mm, les vitesses sont inférieures à 10 cm/s, et varient rapidement. Le problème est donc la mesure fine de vitesses faibles dans un appareil de type industriel.

Après un examen des différents procédés qui pouvaient être employés, nous nous sommes orientés vers l'emploi du tube de Pitot. Les hauteurs manométriques correspondant aux vitesses étudiées restaient inférieures à 0,5 mm d'eau. Nous avons repris le principe d'un micromanomètre décrit par A. Fortier et fondé sur l'observation des focales données, sous un éclairage convenable, par le ménisque d'un tube manométrique ([1]). Nous avons volontairement renoncé à la course importante, qui est une des qualités essentielles de l'appareil, mais qui était inutile ici et nous avons cherché à augmenter la sensibilité.

Nous avons employé comme viseur un microscope de puissance aussi forte que le permettait la distance frontale nécessaire. Le viseur restait fixe et le déplacement de l'image de la focale sur la graduation micrométrique de l'oculaire donnait seul la dénivellation. Avec un éclairage frappant le tube sous une incidence voisine de 37°, nous avons vu apparaître, en plus des deux focales décrites par A. Fortier, un grand nombre de focales peu lumineuses mais très fines et dépourvues d'irisations. Parmi celles-ci nous en avons choisi une d'une finesse comparable à celle des traits du micromètre. La source lumineuse était à 100 diamètres du ménisque; le déplacement de celui-ci étant très faible, on l'a confondu avec celui des focales.

Nous avons observé simultanément la pression statique et la pression totale; la puissance du viseur utilisé réduisant la largeur du champ, un seul tube était placé directement dans ce champ, un miroir semi-argenté, muni d'un dispositif de réglage approprié superposait une image de l'autre tube. La distance des deux focales était donc lue directement sur le micromètre (*fig.* 1).

Les tubes avaient fait l'objet d'un nettoyage convenable, qu'il a fallu éviter de pousser jusqu'à l'attaque du verre; ils étaient remplis d'eau distillée et on l'ajoutait dans chaque tube une goutte de liquide tensioactif.

Dans ces conditions, la forme des ménisques est restée invariable et les mesures de la dénivellation se sont révélées fidèles à 15 μ près.

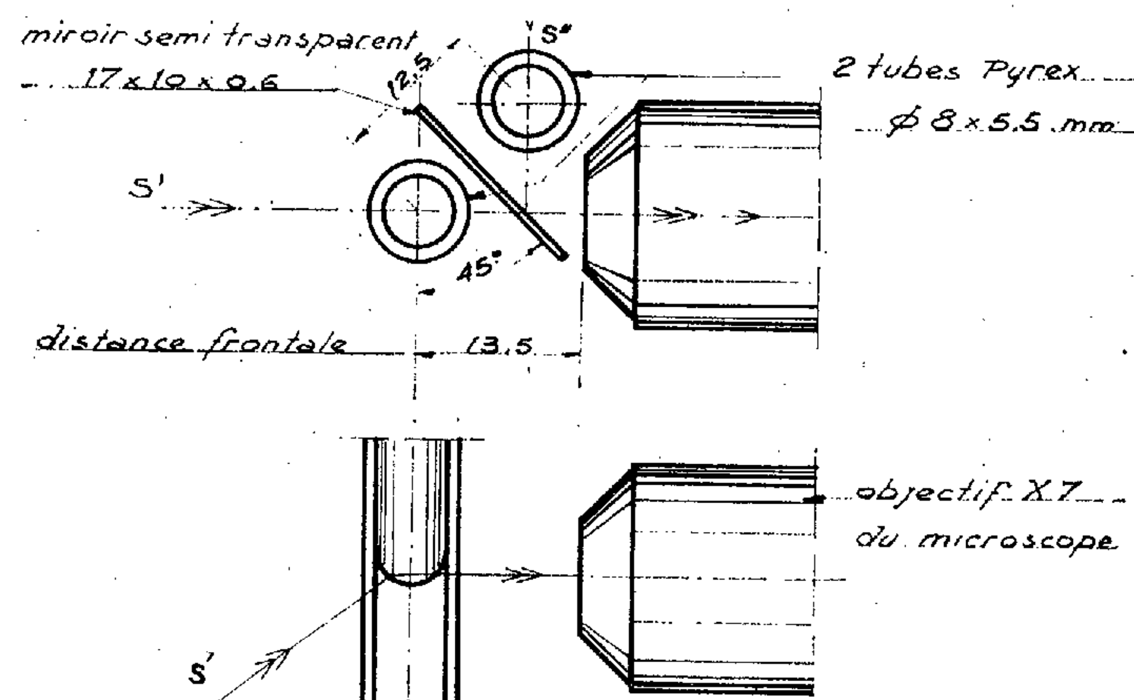


Fig. 1.

Les prises de pression réalisent une prise double de Prandtl modifiée pour tenir compte des conditions locales (*fig.* 2). La prise dynamique est

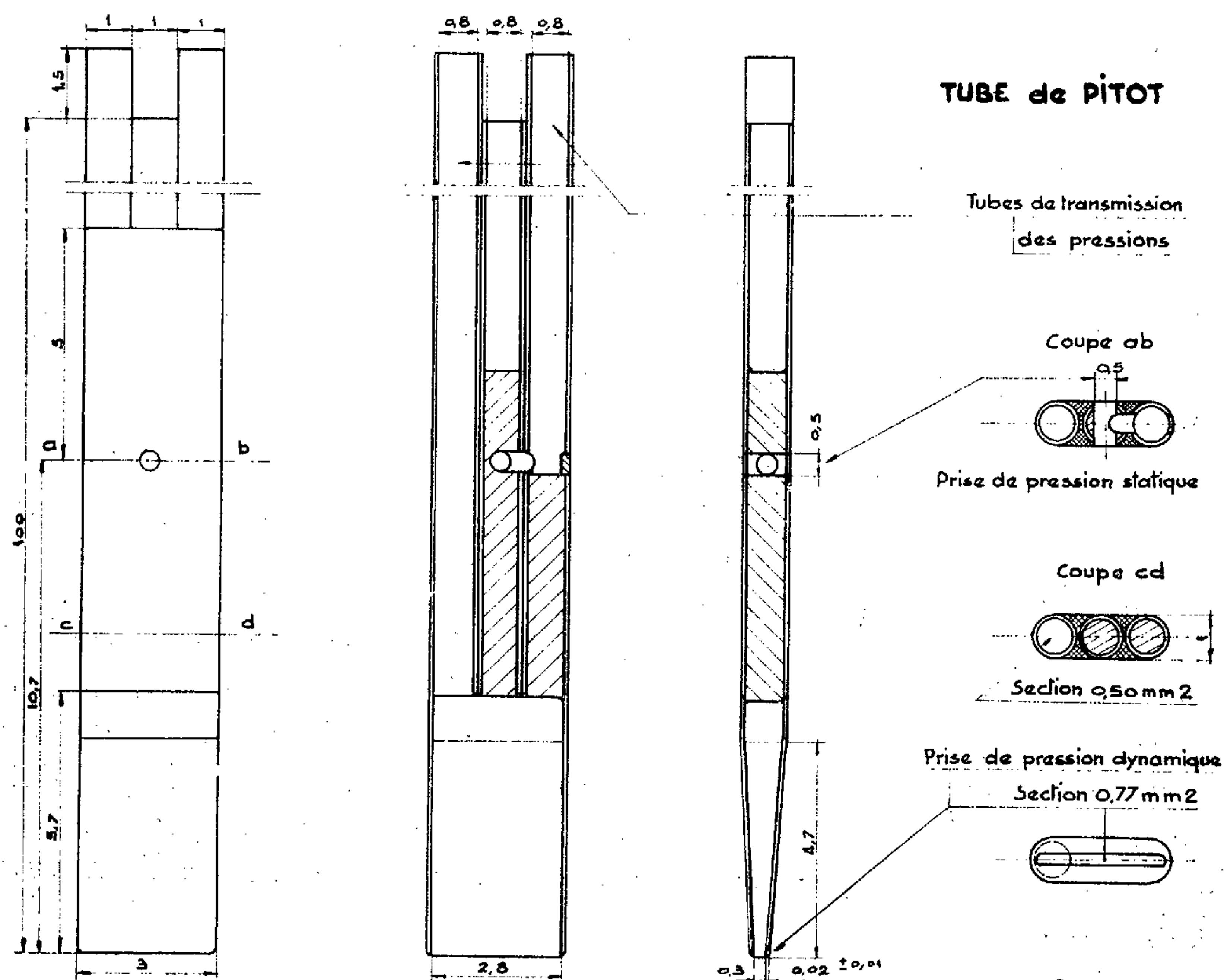


Fig. 2.

aplatie de manière à laisser un passage de 0,3 × 2,8 mm, la grande dimension étant évidemment perpendiculaire à la section explorée. L'ensemble micromanomètre-Pitot a un temps de réponse de 1 mn environ.

La pression totale devait être transmise au manomètre par un tube vertical plongé dans le liquide en gradient thermique vertical. Il était difficile de connaître la température de la colonne d'eau. On a recherché une compensation en prenant la pression statique dans un filet fluide très rapproché et en reliant les deux prises au manomètre par des tubes semblables et voisins.

Ce tube de Pitot, d'une forme inhabituelle ([2]), ([3]), a été étalonné à l'emplacement même des mesures ultérieures; il a occupé deux positions : à égale distance entre les deux plaques ($\eta = 0$) et aux quarts de l'écartement ($\eta = \pm 1/2$), ceci dans le but d'étudier l'influence possible des

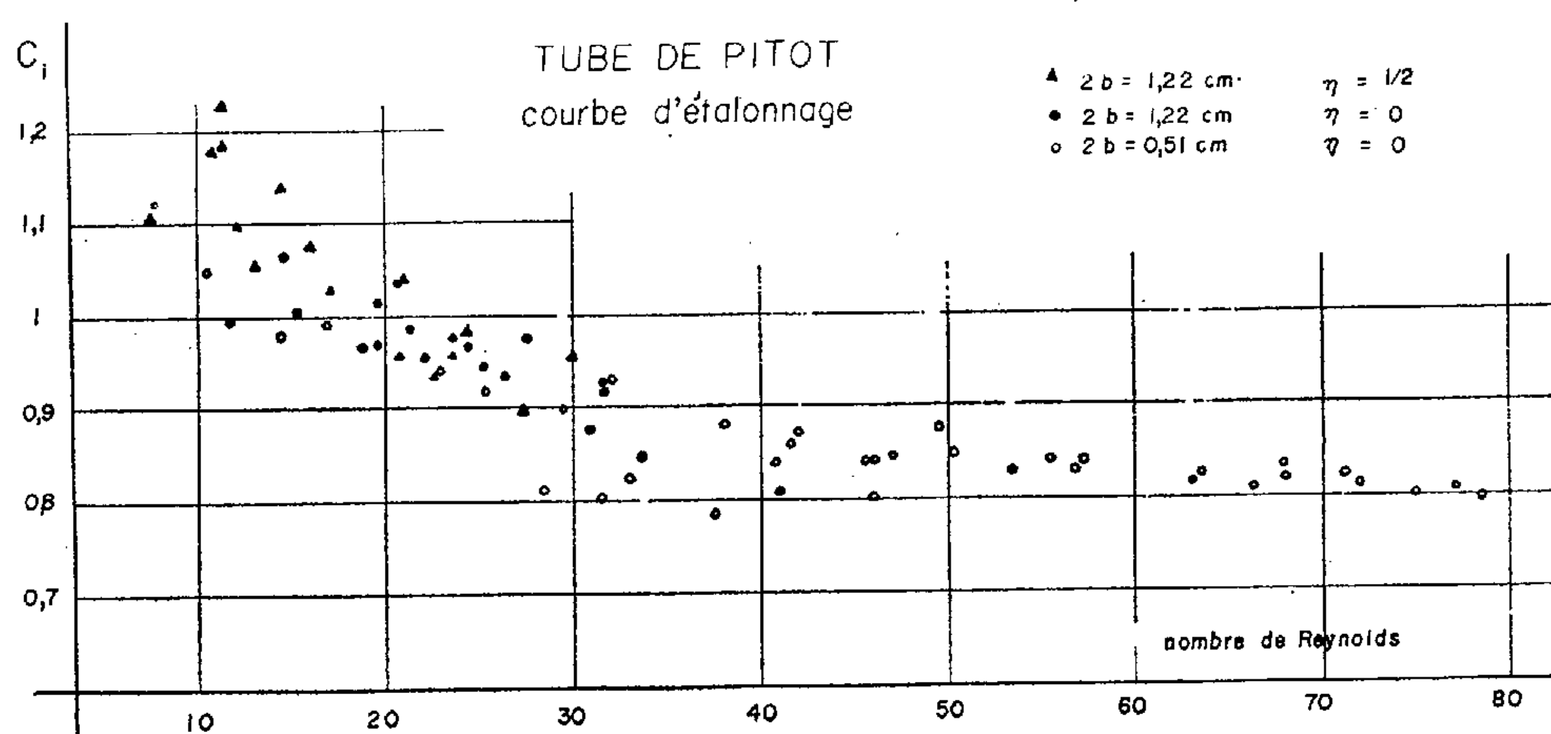


Fig. 3.

gradients de vitesse. Le calcul de l'écoulement en régime isotherme à la Poiseuille en canal rectangulaire permettait de déduire la vitesse en chaque point de la mesure du débit.

La figure 3 donne le coefficient du Pitot $C_i = 2 (p_i - p)/\rho u^2$ en fonction du nombre de Reynolds ud/ν où d est l'épaisseur de la prise dynamique : la différence entre C_i et l'unité peut être attribuée à la faible épaisseur des parois de la prise ($d/D = 0,9$).

Pour des nombres de Reynolds ud/ν inférieurs à 30, pour lesquels le gradient de vitesse est évidemment faible, l'influence de ce gradient de vitesse sur C_i paraît négligeable. Lorsqu'on veut réaliser des nombres de Reynolds plus grands, qui donnent des gradients de vitesse plus importants, la connaissance insuffisante — en valeur relative — de la géométrie de l'appareil ne permet plus de penser que l'influence du gradient reste négligeable.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) A. FORTIER, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2142.

([2]) R. G. FOLSOM, *Trans. A. S. M. E.*, 78, 1956, p. 1447-1460.

([3]) W. WUEST, *Archiv. fur Technische Messen*, 299, 1960, p. 245-248.

(Section des Transferts thermiques du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude de la fluidisation en phase liquide. Influence de l'inclinaison du réacteur.* Note (*) de MM. **Louis Sackmann** et **Claude Gebel**, transmise par M. René Thiry.

1. Introduction. — Lorsque dans un filtre à solide granulé on augmente progressivement le débit fluide ascendant, les particules solides commencent par perdre l'immobilité du stade de la *filtration* pour finir, aux grands débits, par être définitivement entraînées, ce qui constitue la phase finale de la *suspension*.

L'ensemble des phénomènes dynamiques nouveaux, s'intercalant en quelque sorte entre les phases extrêmes du phénomène statique de la filtration et du phénomène dynamique des suspensions, porte le nom de *fluidisation*.

La colonne fluidisante, dans laquelle s'effectuent ces mouvements fluide-solide, porte le nom de *réacteur* d'après la terminologie en application au Génie chimique.

2. But des recherches. — Inspirés par les besoins de la technique, nous nous sommes proposés d'apporter aux études de la fluidisation la contribution possible de la recherche fondamentale en nous fixant comme but d'effectuer les observations et les mesures dans des conditions initiales et aux limites parfaitement connues et aussi simples que possible.

C'est pour cela que nous nous sommes tenus à la fluidisation en phase liquide, qui permet d'obtenir une parfaite régularité du phénomène et facilite à la fois les études qualitatives et quantitatives.

Ces précautions prises, nous avons pu observer l'influence surprenante de l'inclinaison du réacteur sur le comportement hydrodynamique du lit fluidisé.

L'étude de ce phénomène nouveau se divise en deux parties, l'une qualitative que nous exposons dans cette Note, l'autre quantitative qui fera sous peu l'objet d'une publication ultérieure.

3. Nomenclature de base valable pour un réacteur parfaitement vertical. — Les particules à l'intérieur du réacteur sont maintenues par une grille et restent tassées contre cette dernière. Pour des débits faibles, le fluide s'écoule à travers les interstices sans détruire l'ordre initial de ce massif poreux (*lit fixe*). En augmentant progressivement le débit, l'équilibre de l'édifice se rompt en différents endroits pour former des conduits préférentiels (*renardage*), le lit se dilate, les particules solides oscillent autour d'une position d'équilibre et le coefficient de contact diminue (*lit calme*). La partie supérieure du lit (*interface*) reste horizontale et régulière. Toute augmentation de débit accentue l'expansion du lit, les mouvements internes s'amplifient et l'ensemble prend l'aspect d'un fluide en

ébullition (*lit fluidisé*). Nous arrivons enfin à un stade où chaque particule peut être maintenue seule en équilibre à l'intérieur du réacteur (*vitesse limite de fluidisation*).

4. ÉTUDE QUALITATIVE D'UN LIT FLUIDISÉ A RÉACTEUR INCLINÉ. — 1° *Conditions expérimentales.* — Le réacteur utilisé, de forme cylindrique, avait une longueur de 100 cm et un diamètre de 3 cm. Les différents lits

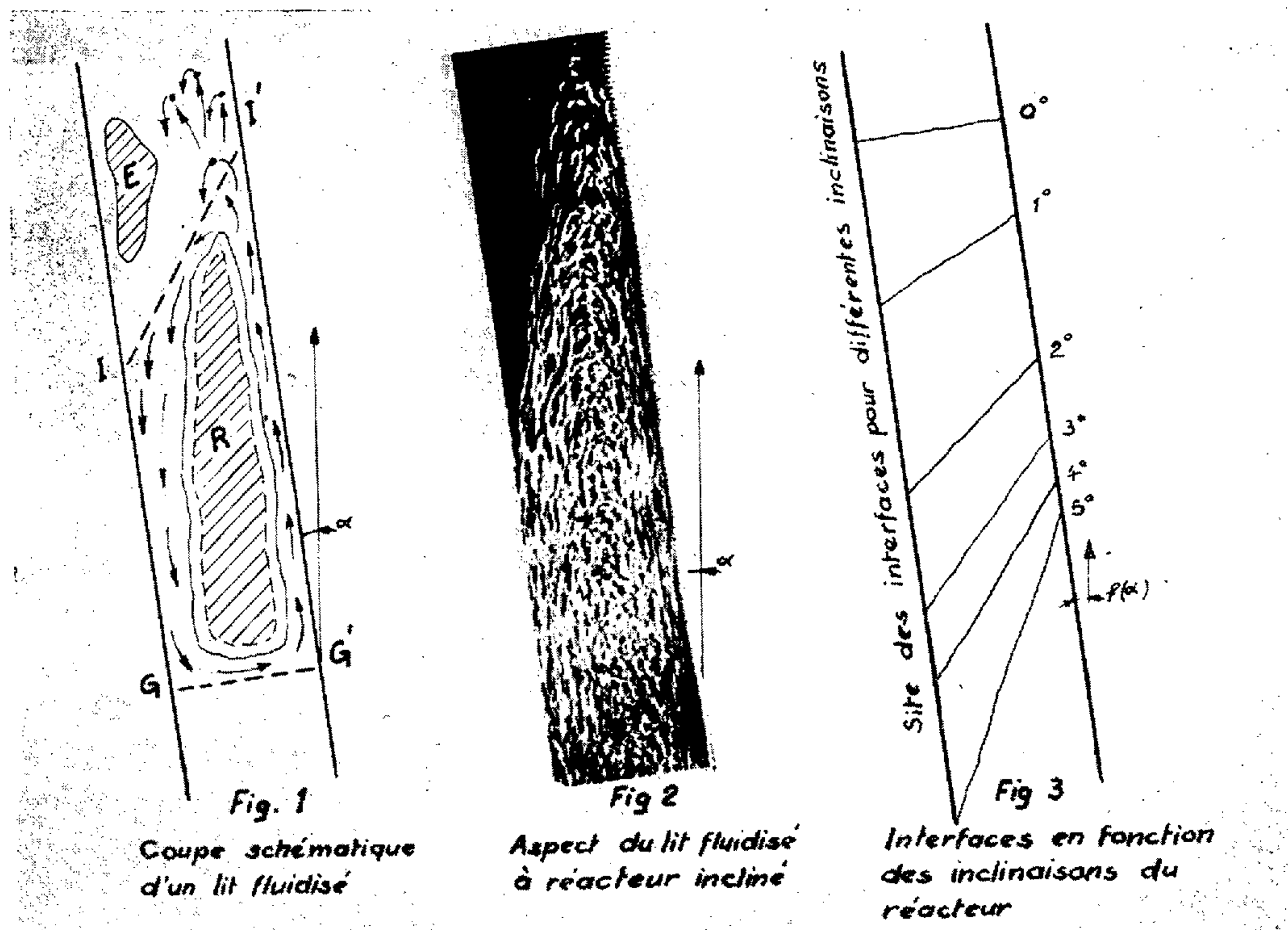


Fig. 1 Coupe schématique d'un lit fluidisé

Fig 2 Aspect du lit fluidisé à réacteur incliné

Fig 3 Interfaces en fonction des inclinaisons du réacteur

fluidisés étaient constitués de sphères de verre calibrées de 0,15 cm de diamètre. La vitesse à vide moyenne du fluide à l'intérieur du réacteur était de l'ordre de 12 cm/s. Nous décrivons le phénomène dans le plan vertical contenant l'axe du réacteur.

2° *Description du phénomène.* — *a. Mouvement d'ensemble.* — Un lit fluidisé incliné se caractérise par un important mouvement de convexion qui s'établit le long des parois I G, I'G' (*fig.* 1). Une partie centrale (zone de repos : R) reste apparemment immobile. L'interface I I', d'un site normalement horizontal, pivote vers le côté opposé de l'inclinaison du réacteur (*fig.* 2).

b. Base de la colonne et parois. — En inclinant le réacteur on produit nécessairement un tassement des particules dans la région inférieure de la grille (G), une dilatation correspondante dans la région supérieure (G'). Ce sera en (G') que se feront les premiers mouvements et que les particules tendront à être éjectées vers le haut. De proche en proche, le tassement

se fera le long de la paroi IG pendant qu'un courant très important s'établit le long de I′ G′. Ainsi se crée le courant de convexion qui aura une vitesse du même ordre de grandeur que celle du fluide seul à l'intérieur du réacteur.

c. Partie centrale. — La zone de repos (R) est le seul domaine de la colonne qui a gardé l'aspect d'un lit fluidisé normal (*fig.* 1). Une partie périphérique contient des particules très instables qui, selon les chocs, peuvent être, soit projetées à l'intérieur du courant de convexion, soit s'intégrer à la zone de repos. Cette portion intermédiaire, zone des échanges, absorbe une partie de l'énergie des particules pour la transformer en énergie vibratoire.

d. Voisinage de l'interface. — Cette région se caractérise par une inclinaison contraire au site du réacteur et une diminution de la fraction de vide. Le mouvement, le long de l'interface II′ est très turbulent, et la vitesse acquise par les particules au voisinage de (I′) est suffisamment grande pour provoquer des éruptions projetant des éléments vers le haut. Signalons l'existence d'une zone extérieure au lit (E) dans laquelle la vitesse du fluide est suffisante pour maintenir les particules isolées en équilibre.

L'évolution du site de l'interface en fonction de l'inclinaison du réacteur est mise en évidence sur la figure 3. Pour les sphères utilisées et une inclinaison de l'appareil de 3 *degrés*, l'interface avait un site négatif par rapport au précédent *de* 45 *degrés*. La sensibilité est d'autant plus grande que le rapport entre le diamètre des particules et celui du réacteur est plus faible.

5. Conclusion. — Ce phénomène nouveau présente un certain nombre de particularités intéressant la technique de la fluidisation.

1° L'extrême sensibilité du site de l'interface permet de déceler tout défaut de verticalité d'une portion de tube, d'où moyen de régler parfaitement un réacteur. L'étude quantitative de l'inclinaison de l'interface en fonction des nombreux paramètres d'un lit fluidisé, figurera dans une publication ultérieure.

2° L'abaissement du niveau moyen de l'interface permet d'augmenter le débit fluide, donc accroissement du rendement d'une colonne fluidisante, les échanges étant du même ordre de grandeur en catalyse chimique qu'en lit fluidisé normal.

3° Le mouvement de convexion ainsi que la zone de repos (R) offre la possibilité de renouveler aisément le lit fluidisé sans modifier les caractéristiques de ce dernier (applications au Génie chimique).

L'étude quantitative complétera ces observations, en leur donnant un caractère d'utilisation plus rationnel.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

AÉROTHERMIQUE. — *Sur une loi universelle de distribution des vitesses dans la couche limite turbulente d'une plaque plane lisse.* Note (*) de M. **Henri Mouton**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons montré dans une Note précédente (¹) que le champ des vitesses réduites dans la couche limite turbulente d'une plaque plane est fonction de l'unique variable $\eta = y/x$ (y, distance à la paroi; x, abscisse comptée à partir de l'origine fictive de la couche limite). La fonction de courant de l'écoulement est alors définie à une constante additive près par $\psi = xu_\infty \varphi(\eta)$, u_∞ étant la vitesse de l'écoulement au loin et φ une fonction de η que nous appellerons fonction de courant réduite. Les composantes de la vitesse locale réduite $u^\star = u/u_\infty$ et $v^\star = v/u_\infty$ respectivement parallèle et perpendiculaire à la paroi sont données par

$$(1) \qquad u^\star = \varphi'(\eta), \qquad v^\star = \eta\varphi'(\eta) - \varphi(\eta).$$

Si l'on désigne par ν la grandeur conventionnellement appelée viscosité cinématique turbulente, l'équation d'impulsion peut s'écrire sous la forme

$$(2) \qquad -\frac{1}{x}\varphi\varphi'' = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\nu}{xu_\infty}\varphi''\right).$$

Cette équation impose à ν de rester proportionnel à u_∞. D'autre part, si nous posons $\varphi\varphi' = -G'(\eta)$, elle devient après intégration :

$$\frac{\nu}{xu_\infty}\varphi'' = G(\eta) + K(x).$$

Le premier membre de cette équation est proportionnel au coefficient de frottement qui est nul pour $\eta = \infty$. Si nous imposons à $G(\infty)$ d'être nul, $K(x)$ sera nul et l'on peut écrire

$$(3) \qquad \nu = xu_\infty B(\eta).$$

Avec ces nouvelles notations l'équation d'impulsion est

$$(4) \qquad B'\varphi'' + B\varphi''' = -\varphi\varphi''.$$

La résolution complète du problème nécessite une seconde équation liant B et φ. Les théories de Prandtl et von Karman permettent d'obtenir directement des valeurs de B, mais les distributions de vitesses ne concordent pas avec nos observations (¹).

En prenant pour base une étude par voie continue du mélange par turbulence dans les fluides incompressibles (²), nous avons obtenu une relation liant un paramètre de diffusivité $A(x, y)$ à la fonction de courant réduite φ. Comme ce paramètre A est proportionnel à ν, la relation obtenue est la seconde équation cherchée.

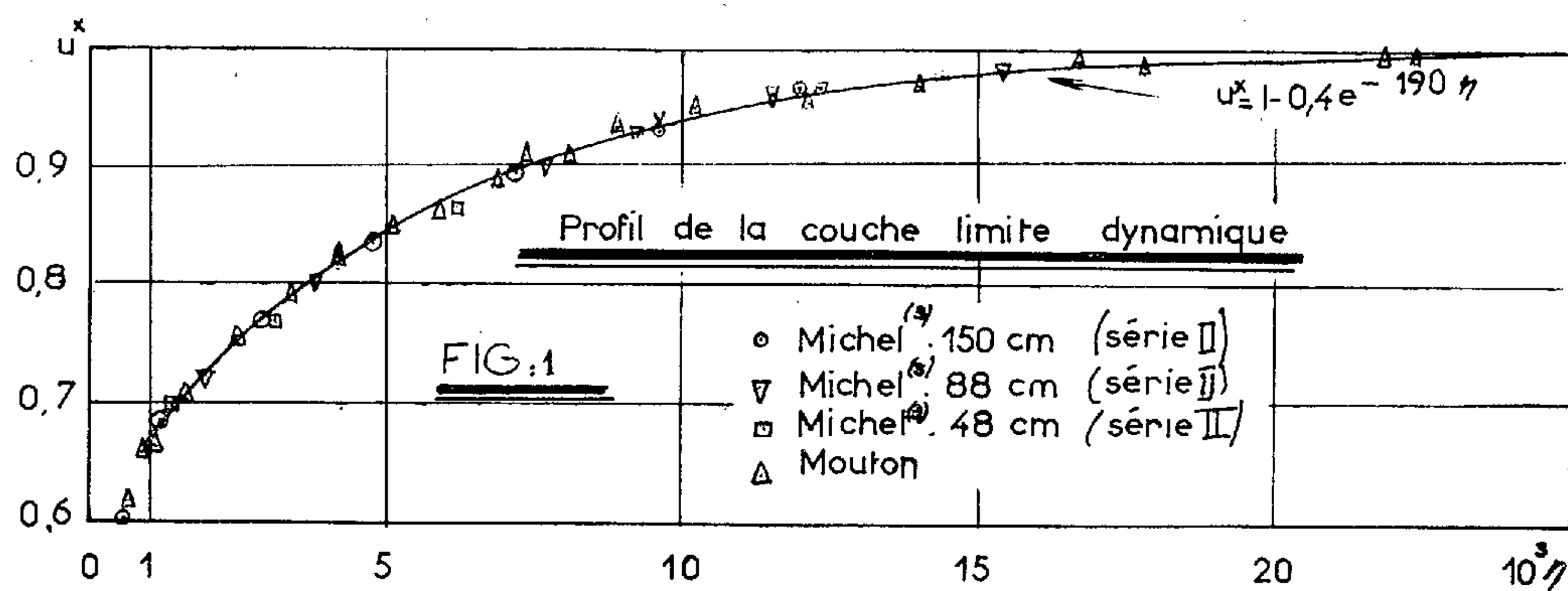
Le paramètre A (x, y) caractérise l'aptitude à la diffusion de la matière qui, d'autre part, est proportionnelle au nombre de molécules prises en considération, c'est-à-dire à la masse du fluide étudié. Pour un élément de volume de section $dx dy$ et de profondeur unité, la variation de l'aptitude à la diffusion due au mouvement moyen du fluide sera pendant le temps dt :

$$K'_0 u_\infty \left[\frac{\partial}{\partial x}(u^* A) + \frac{\partial}{\partial y}(v^* A) \right] dx\, dy\, dt$$

et la variation due à la diffusion est, d'après M. Bory [2] :

$$K'_1 \frac{\partial}{\partial y}\left(A \frac{\partial A}{\partial y} \right) dx\, dy\, dt.$$

Pour un écoulement permanent l'aptitude à la diffusion reste indépendante du temps en chaque point. Il doit donc exister un processus local



provoquant sa destruction. Nous avons supposé que ce sont des fluctuations du paramètre de diffusivité qui provoquent les fluctuations de la vitesse locale. Ceci nous a incité à transposer l'hypothèse de Prandtl et à l'appliquer à la destruction de l'aptitude à la diffusion pour laquelle nous proposons ainsi l'expression

$$l^2 \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)^2 dx\, dy\, dt.$$

Nous supposerons de plus que la longueur de mélange l est constante, sauf dans la zone située au voisinage immédiat de la paroi où cette dernière a une influence directe sur le mécanisme de diffusion. Le paramètre de diffusivité A étant proportionnel à ν, la conservation de l'aptitude à la diffusion s'écrit :

$$\varphi' B - \varphi B' = k_2 B'^2 - k_1 B B''.$$

Dans le cas simple $k_1 = k_2 = 1$, l'on obtient en intégrant

$$\varphi = kB - B' \tag{5}$$

et les équations (4) et (5) conduisent aux valeurs de φ et B :

(6) $$\varphi = a_0 + \eta + a_1 e^{-k\eta}, \qquad B = \frac{1 + a_0 k}{k^2} + \frac{\eta}{k} + \frac{a_1}{2k} e^{-k\eta}.$$

Les composantes de la vitesse locale réduite sont alors

(7) $$u^\star = 1 - a_1 k e^{-k\eta}, \qquad v^\star = -[a_0 + a_1 e^{-k\eta} + a_1 k\eta e^{-k\eta}],$$

où d'après nos mesures de $u^\star$, $a_1 = 2{,}105.10^{-3}$, $k = 190$, la composante de la vitesse réduite parallèle à la paroi étant

(8) $$u^\star = 1 - 0{,}4 e^{-190\eta}.$$

La courbe (*fig.* 1) représente avec une excellente approximation $u^\star$ pour $\eta \geqq 10^{-3}$ ($y \geqq 1$ mm pour $x = 1$ m). La zone d'influence directe de la paroi sur le mécanisme de diffusion est donc extrêmement restreinte. Comme nous n'avons pas précisé cette influence au cours de notre étude il n'est pas étonnant de trouver une vitesse non nulle à la paroi. Par contre, la loi de distribution trouvée est bien valable jusqu'à l'infini au loin et le concept délicat de frontière de la couche limite se trouve ainsi éliminé.

Devant l'impossibilité de préciser la forme de l'influence directe de la paroi sur le mécanisme de diffusion, nous avons été amenés à supposer qu'il existe une sorte d'effet image analogue à ceux rencontrés en aérodynamique, la loi de distribution des vitesses réduites prenant alors la forme

(9) $$u^\star = 1 - 0{,}4 e^{-190\eta} - 0{,}6 e^{-k_1\eta}.$$

Les résultats expérimentaux conduisent à prendre pour k_1 une valeur d'environ 6 000.

Si l'on prend $a_0 = -a_1$, la vitesse réduite $v^\star$ s'annule sur la paroi ainsi que la fonction de courant réduite φ. Cette forme particulière permet, en outre, de coordonner les résultats expérimentaux relatifs à la distribution de frottement dans la couche limite.

(*) Séance du 24 juillet 1951.

(1) H. Mouton, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 212.

(2) C. Bory, *Ann. Phys.*, 12e série, 8, 1953, p. 313-337.

(3) R. Michel, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, no 252, 1951.

(*Laboratoire d'Aérothermique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur le débit évacué par un déversoir disposé latéralement sur un canal.* Note (*) de M[lle] **Simone Dalmayrac** et M. **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs montrent la difficulté de préciser le débit d'un déversoir latéral par la notion du coefficient de débit. Ils proposent de définir conventionnellement une longueur appelée longueur utile qui ramène le déversoir latéral au cas d'un déversoir type Rehbock.

Lorsque l'on considère un déversoir placé perpendiculairement à l'axe d'un écoulement, il existe une relation simple permettant de relier la valeur du débit évacué aux caractéristiques géométriques du déversoir ou de l'écoulement :

$$Q = mlh\sqrt{2gh},$$

dans laquelle :

Q est le débit;

l, la longueur géométrique du déversoir;

h, la charge comptée au-dessus de l'arête du déversoir;

m est le coefficient de débit généralement défini par des relations du type Basin, Rehbock, etc.

Cette représentation est possible par le fait du mouvement plan considéré sensiblement normal à l'arête du déversoir.

Lorsqu'il s'agit d'un déversoir latéral, le problème est plus délicat. En considérant le mouvement qui n'est plus un mouvement plan et la composition des vitesses sur le déversoir, il semble impossible *a priori* de définir un coefficient de débit dans les conditions que nous venons de préciser.

La plupart des auteurs ont toutefois défini ce débit évacué Q_e par une relation identique à la relation précédente et dans laquelle la charge de référence h peut correspondre soit à la demi-somme des charges extrêmes soit à la charge aval ou amont suivant qu'on se trouve dans le cas du régime fluvial ou du régime torrentiel.

Nous avons effectué des expériences sur plusieurs déversoirs et particulièrement sur deux déversoirs de 40 cm de longueur et dont la hauteur de pelle pouvait prendre les valeurs suivantes : 15 et 18,2 cm.

La figure 1 montre la variation du coefficient de débit m_e en fonction du débit Q_0 à l'amont du déversoir, suivant différentes valeurs du débit Q_e.

Compte tenu de la difficulté de définir ainsi ce coefficient de débit, nous avons considéré une notion de longueur utile qui pourrait être définie conventionnellement comme suit :

Nous pouvons toujours écrire l'expression du débit évacué suivant la forme

$$Q_e = m_e l' h_e \sqrt{2gh_e}.$$

Nous considérons ainsi :

m_e, coefficient de débit calculé par la formule de Rehbock;

$h_e = h_1 + 0{,}0011$: hauteur de Rehbock.

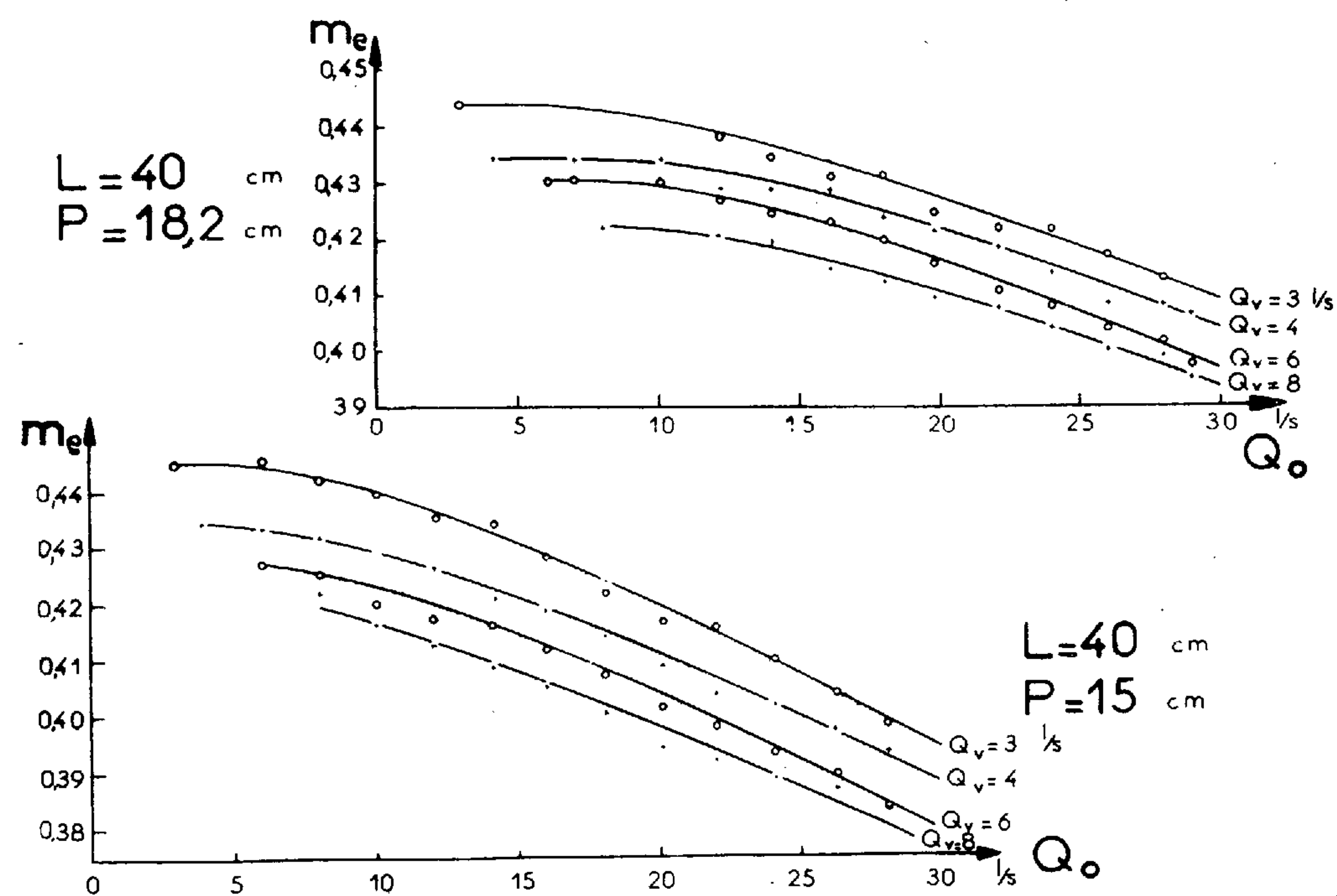


Fig. 1.

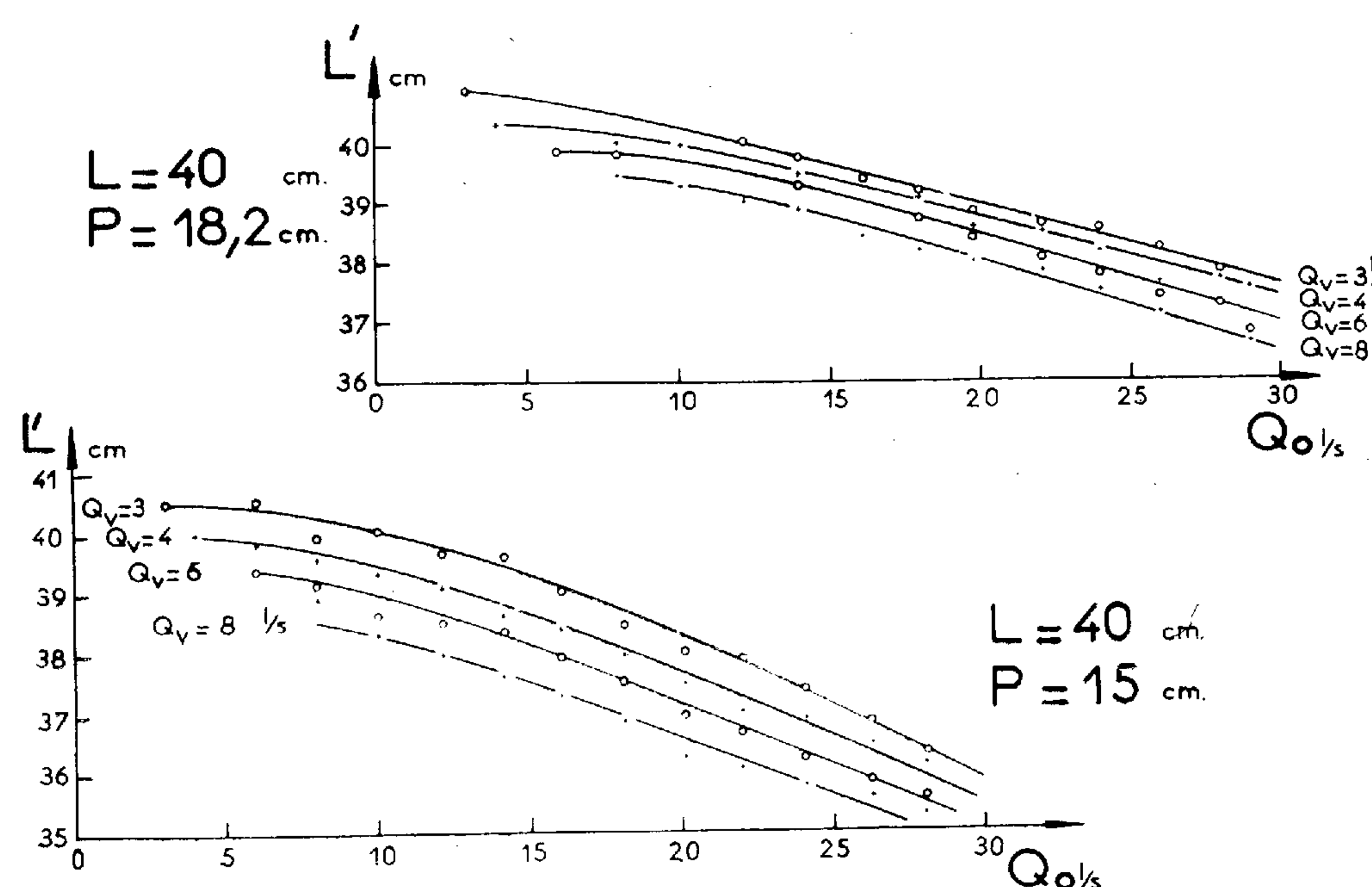


Fig. 2.

La relation précédente nous permet de calculer avec ces hypothèses la valeur de l', c'est cette longueur que nous appelons longueur utile du déversoir.

Nos expériences nous ont permis de définir les variations de la longueur utile l' en fonction du débit total Q_0 suivant différentes valeurs du débit évacué Q_e.

La figure 2 reproduit les courbes de variations correspondantes.

L'examen de ces courbes nous conduit d'ailleurs à préciser une remarque importante.

La longueur utile est parfois supérieure à la longueur réelle du déversoir. Il ne faut pas, en effet, confondre cette longueur utile avec la longueur contractée du déversoir : elle ne résulte que du produit de la longueur réelle par un coefficient que nous n'avons d'ailleurs pas défini explicitement.

Toutes ces expériences ont été réalisées dans un canal de 30 cm de largeur et 7,5 cm de longueur dans lequel subsiste un écoulement, c'est-à-dire un débit Q_1 à l'aval du déversoir.

Des expériences identiques ont été réalisées dans le cas où le déversoir évacue la totalité du débit, c'est-à-dire pour lequel on a $Q_1 = 0$ ou $Q_0 = Q_e$.

Les courbes de variation du coefficient de débit et de la longueur utile présentent des formes identiques à celles que nous avons reproduites.

Une prochaine publication résumera les résultats que nous avons obtenus en considérant l'énergie spécifique, la fonction impulsion et la notion de similitude.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur le module de rigidité de deux verres au bore irradiés aux neutrons thermiques.* Note (*) de Mlle **CHRISTIANE SUSSE** et M. **JEAN PAYMAL**, présentée M. Gustave Ribaud.

On a mesuré par une méthode de résonance le module de rigidité jusqu'à 1000 kg/cm² de deux verres irradiés aux neutrons thermiques : le pyrex et un verre au plomb. Les résultats obtenus mettent en évidence la présence dans la région des faibles doses d'irradiation d'un processus qui affecte très peu les modules eux-mêmes et beaucoup plus leurs dérivées par rapport à la pression.

Rappelons que les propriétés physiques des verres sont altérées de façon diverse et en général important sous l'action des rayonnements corpusculaires. Récemment une étude systématique de cette altération a été entreprise par un des auteurs (1). Diverses propriétés physiques furent simultanément étudiées. Dans le cadre des propriétés mécaniques, la mesure de l'influence de la pression sur le module de rigidité des verres irradiés était susceptible *a priori* de donner des renseignements intéressants par suite de l'effet discriminateur du paramètre pression sur les forces interatomiques à faible et grand rayon d'action dans leur contribution aux constantes élastiques (2).

Deux verres ont été étudiés, le pyrex et un verre au plomb qui ont déjà fait l'objet d'autres travaux (3), (4). Leurs compositions moléculaires centésimales sont les suivantes :

Verre pyrex.		Verre au plomb.	
SiO_2	82,8	SiO_2	66,2
B_2O_3	11,5	B_2O_3	12,5
Al_2O_3	1,3	PbO	10,4
Na_2O	3,4	Na_2O	4,3
K_2O	1,0	K_2O	6,6

Le module de rigidité a été mesuré jusqu'à 1000 kg/cm² par une méthode de résonance déjà utilisée antérieurement (5). Les échantillons ont été irradiés en pile dans un flux de neutrons thermiques de 10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1} dont l'action s'explique par les réactions (n, α) sur le ^{10}B contenu dans les verres étudiés. Ces échantillons étaient des cylindres de 50 mm de longueur et 5 mm de diamètre, ces dimensions représentant un compromis satisfaisant entre les exigences présentées par : 1° une bonne uniformité du flux de particules dans tout l'échantillon et 2° une grande précision dans les mesures. Le choix des doses d'irradiation a été dictée par l'observation des résultats obtenus pour un certain nombre d'autres propriétés (1), (3), (4). Le calcul du module de rigidité G à partir de l'une des fréquences de résonance f d'un échantillon vibrant en torsion s'effectue suivant la formule classique : $G = 4\, l^2 f^2 \rho / h^2$, où l est la longueur de l'échantillon, ρ sa densité et h le rang de l'harmonique considéré. On en déduit $d(\text{Log}\, G)/dp = 2\, d(\text{Log}\, f)/dp - \chi/3$.

La compressibilité χ a été calculée à partir des valeurs à pression atmosphérique du module de rigidité G et du module de Young E [ce dernier ayant été préalablement mesuré au moyen d'un appareil à ultrasons ([6])], à partir de la relation $\chi = 9/E - 3/G$. La densité a été mesurée par la méthode hydrostatique.

Enfin on a aussi mesuré l'effet de la température sur le module de rigidité pour pouvoir tenir compte des légers écarts de température de l'échantillon

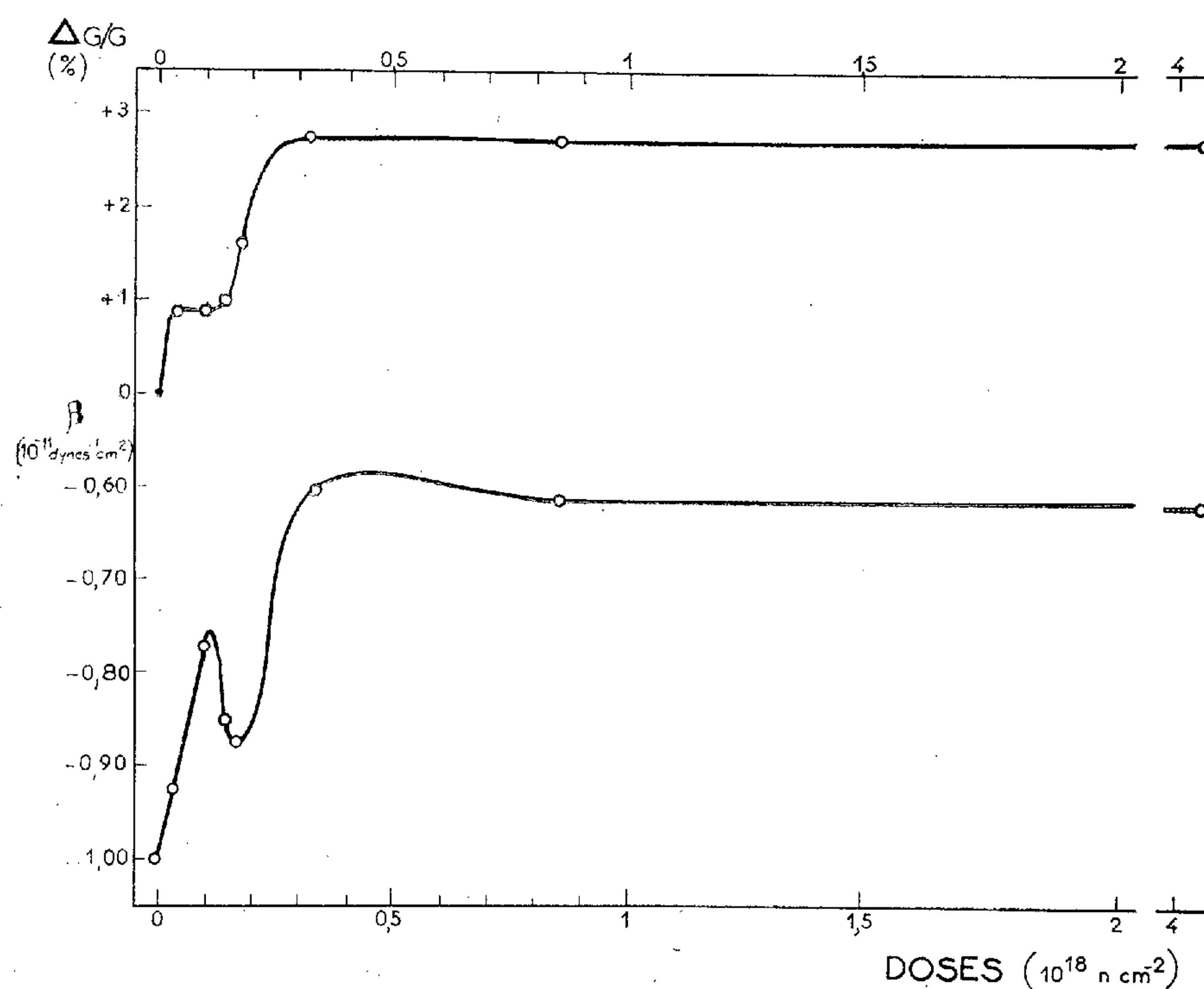


Fig. 1. — Verre Pyrex.
Variation du module de rigidité G (courbe supérieure)
et de son coefficient de pression β (courbe inférieure) en fonction de la dose d'irradiation.

d'une mesure à l'autre (toutes les mesures ont été effectuées au voisinage de 20°C). On a trouvé pour le Pyrex : $d(\mathrm{Log}G)/dT = 10{,}6 . 10^{-5}/^{\circ}C$. et pour le verre au plomb : $d(\mathrm{Log}\ G)/dT = -6{,}2 . 10^{-5}/^{\circ}C$.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures 1 et 2. Les marges d'erreurs maximales sont $\pm$ 0,2 % pour les modules et $\pm$ 1 % pour leur dérivées. Les erreurs sur les doses sont estimées inférieures à $\pm$ 15 %.

Pour les deux verres comme pour tous les solides cristallisés l'effet de la pression sur le module de rigidité est un effet linéaire dans le domaine de pression envisagé [$d(\mathrm{Log}\ G)/dp = \mathrm{Cte}$]; par contre pour tous les deux et contrairement à ce qui se passe pour les solides cristallisés, il se traduit par une diminution de la rigidité, cette anomalie comme d'autres constatées sur la silice vitreuse ([7]) étant liée à leur structure ouverte.

Sans entrer dans un essai d'interprétation des phénomènes qui fera l'objet d'une publication ultérieure, on peut remarquer que l'examen des courbes montre nettement la présence, dans la région des faibles doses

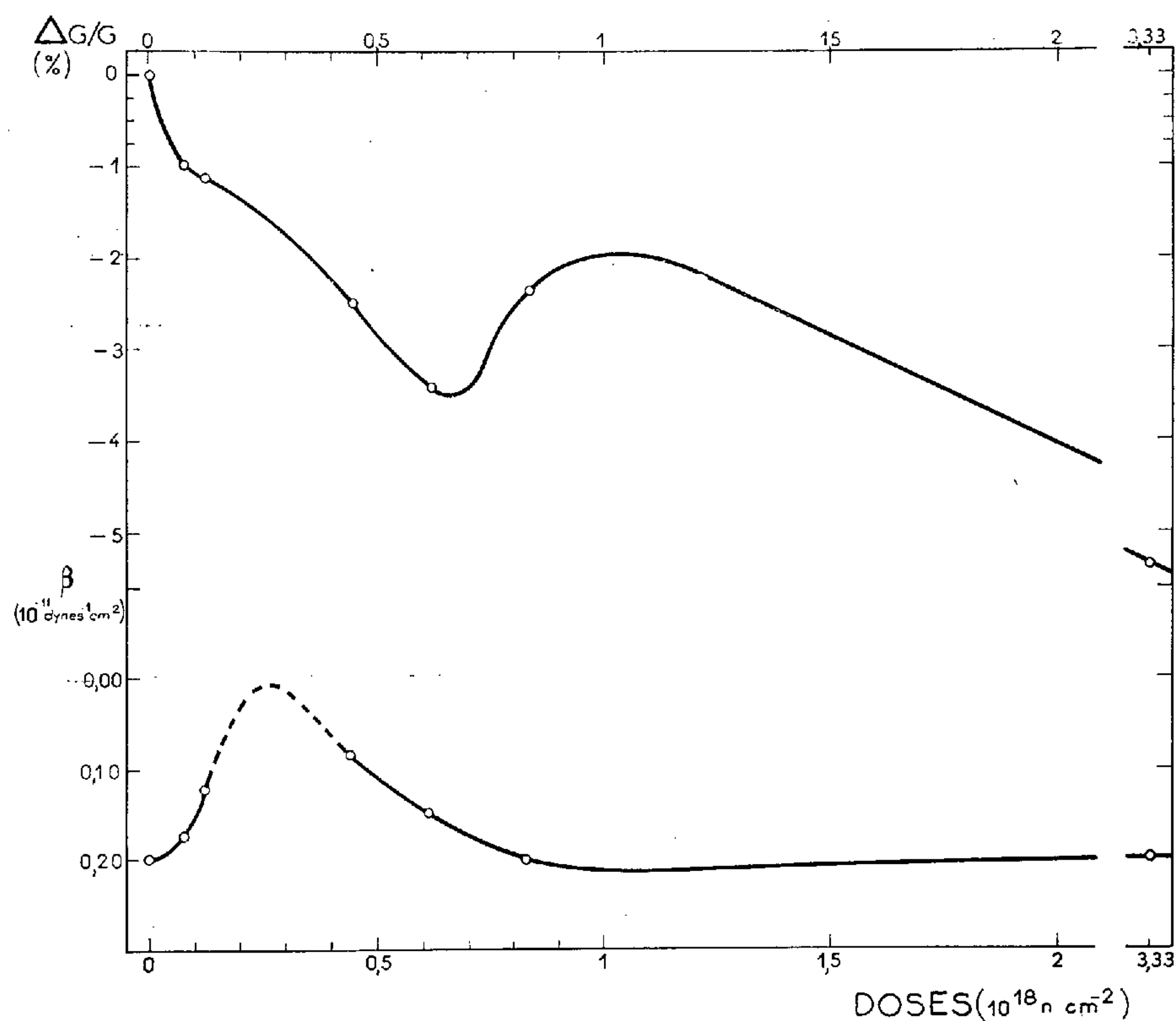


Fig. 2. — Verre au plomb.
Variation du module de rigidité G (courbe supérieure)
et de son coefficient de pression β (courbe inférieure) en fonction de la dose d'irradiation.

d'irradiation, d'un processus qui affecte très peu les modules et beaucoup leurs dérivées. On trouve là une confirmation de ce qui a été dit plus haut concernant l'intérêt présenté *a priori* par la mesure des constantes élastiques sous pression et une justification du travail entrepris.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) J. Paymal, P. Le Clerc, M. B. Bonnaud et S. de Bonnery, *C. R. du Colloque sur certains aspects de la dosimétrie des rayonnements*, Vienne, 7-11 juin 1960, p. 555 à 656.
(2) C. Susse, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3825.
(3) J. Paymal, M. Bonnaud et P. Le Clerc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2335.
(4) J. Paymal, B. Savouret et K. Leibrecht, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1939.
(5) C. Susse, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 910.
(6) G. Mayer et J. Gigon, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 704.
(7) O. L. Anderson et G. J. Dienes, *Non crystalline Solids*, Fréchette Ed., John Wiley, 1960, p. 449.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S.
et Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Rotation d'un écran vertical mince et d'un cylindre dans un milieu pulvérulent plan limité par une horizontale.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Jean-François Capelle**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés rhéologiques des sols, nous avons étudié expérimentalement la rotation d'un écran vertical mince B, situé dans un empilage de rouleaux; ce dispositif constitue un modèle analogique pour les problèmes plans de rotation des fondations, dans les sols sans cohésion.

1. *Caratéristiques de l'appareil.* — Le mouvement est produit par une force horizontale unique F; l'écran amorce une rotation autour d'un centre instantané (c. i. r.) placé à la cote X; la distance du c. i. r. au support de F est notée n X. La base de l'écran est à la profondeur D (*fig.* 1).

Dans nos expériences, l'écran B tourne, d'un angle θ.

Au point de vue géométrique, les paramètres sans dimensions caractérisant l'installation (dont les dimensions sont supposées infinies) sont n et $x' = X/D$.

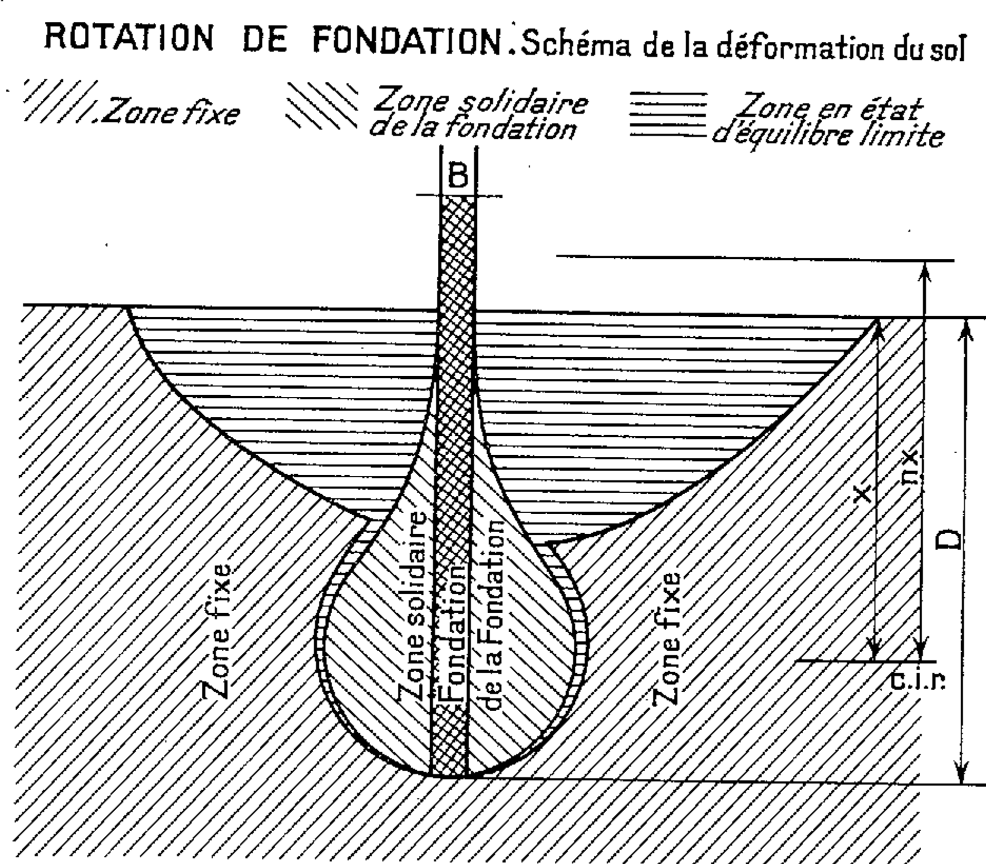


Fig. 1.

2. *Propriétés cinématiques.* — Des photographies en pose, prises au moyen d'un appareil fixe (photo 1) et d'un autre solidaire de l'écran (photo 2), révèlent l'existence d'une zone piriforme, fixe par rapport à l'écran; cette zone s'articule à la façon d'une rotule dans le sol environnant la base de l'écran; à la partie supérieure, on observe une zone en équilibre limite de butée et une autre en poussée, ensemble prévu par M. Sokolovsky.

L'expérience montre que le c. i. r. est environ aux trois quarts de la profondeur D; comme l'indique le tableau suivant :

n	1.	2.	3.	4.	∞.
Expérience ($x'=$)	0,81	0,77	0,74	0,72	–
Valeurs théoriques calculées à partir de la formule approchée (1) ($x'=$)	0,8	0,76	0,74	0,72	0,707

Avec la méthode des caractéristiques [*cf.* (2)], on a $x' = 0{,}81$; on obtient $x' = 0{,}75$ par la formule de Fröhlich et $x' = 2/3$ par celles de Mohr et de Sulzberger.

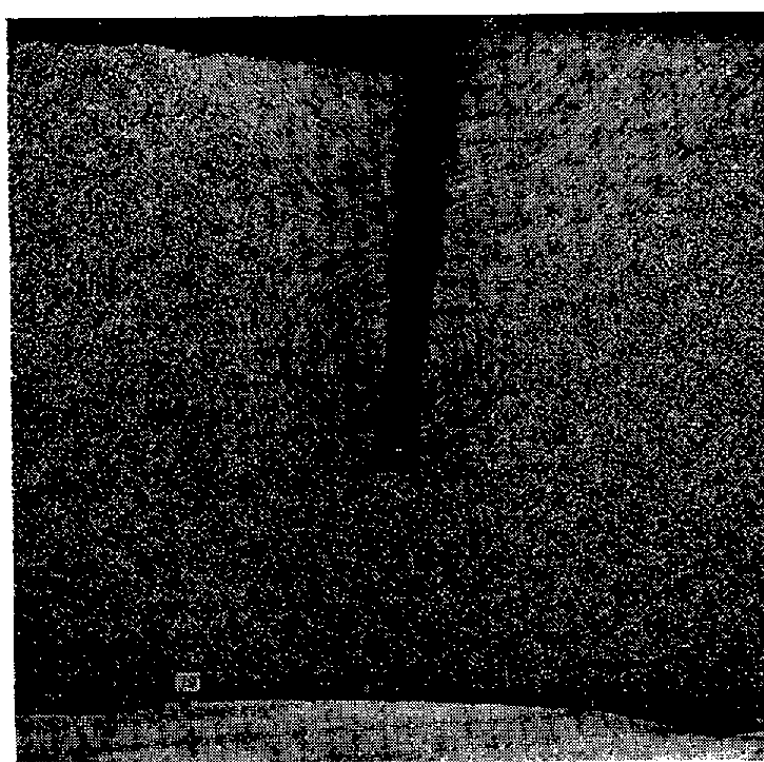


Photo 1.

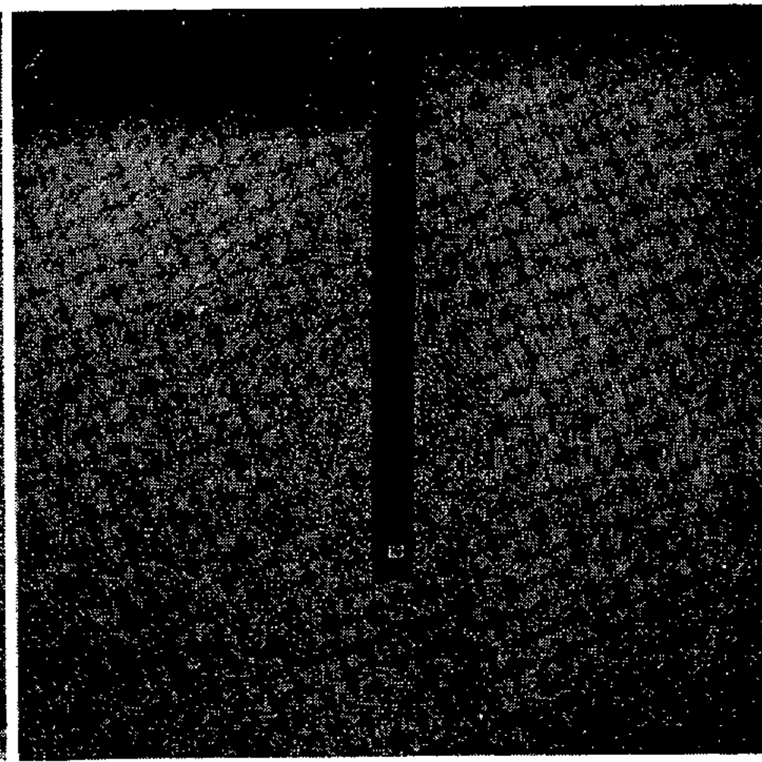


Photo 2.

La position du c. i. r. est sensiblement celle donnée par une répartition linéaire des contraintes sur toute la hauteur de l'écran [*cf.* (2)] malgré la différence d'hypothèses

$$(3n-1)x'^3 - \frac{3}{2}(n-1)x' - 1 = 0. \tag{1}$$

3. *Étude mécanique.* — Des raisonnements globaux conduisent à postuler que le moment maximal de rotation, pour n grand, est de la forme

$$M = \lambda(\varphi, \delta, p, b)\,\gamma D^3,$$

où p et b sont respectivement les coefficients de poussée et de butée qui dépendent de l'angle de frottement φ du milieu et de l'angle de frottement δ entre le milieu et l'écran.

Voici le principe d'un calcul approché de λ qui semble suffire pour les besoins pratiques : on suppose $x' = 0{,}75$; on admet que le moment provient de la rotation d'un cylindre de diamètre D/2 dont l'axe horizontal passe par le c. i. r. et, de la mise en butée et en poussée du milieu situé de chaque côté de la partie supérieure de l'écran sur une hauteur D/2.

Pour déterminer le moment de rotation M_1 d'un cylindre rugueux $(\delta - \varphi)$, nous avons fait une série d'essais avec des cylindres en bois garnis de dents (*fig.* 2).

$$M_1 = K \gamma X \operatorname{tg} \delta \, 2\pi (R + \varepsilon)^2,$$

où

K, coefficient sans dimension, voisin de 1,1 dans nos expériences;

R, rayon du cylindre rigide;

$R + \varepsilon$, rayon moyen de la couronne entraînée. Dans nos expériences, ε est voisin de 1 cm.

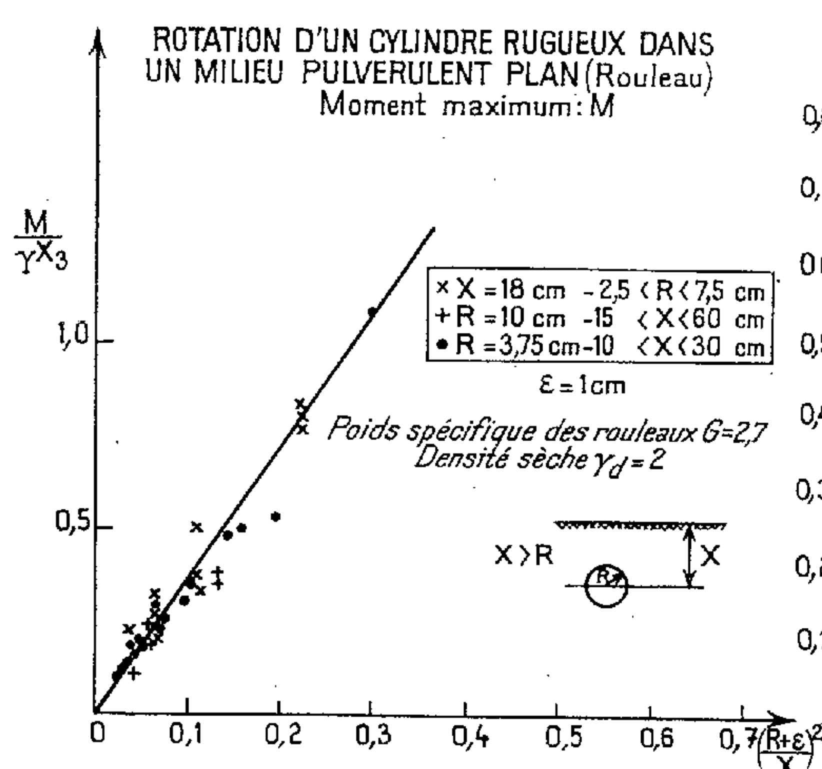


Fig. 2.

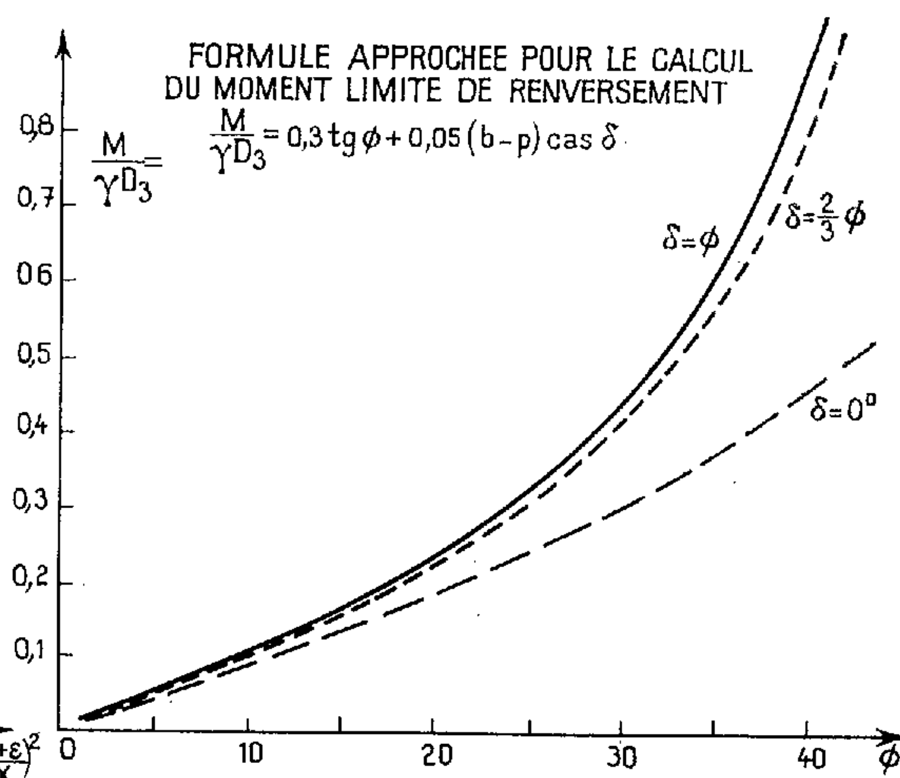


Fig. 3.

Le moment dû à la butée et à la poussée sur l'écran supérieur est

$$\frac{M^2}{\gamma D^3} = \frac{5}{96}(b - p) \cos \delta.$$

Le moment de rotation de l'écran s'écrit donc

$$\frac{M}{\gamma D^3} \neq 0,3 \operatorname{tg} \varphi + 0,05 (b - p) \cos \delta = \lambda.$$

Pour notre modèle où $\varphi = 26^{\circ}$ et $\delta = 17^{\circ}$, les valeurs expérimentales de λ varient de 0,30 à 0,34; la formule précédente donne 0,33; la répartition linéaire des contraintes inclinées $(\delta - \varphi)$ donne 0,30. Le moment maximal est atteint pour une rotation voisine de $\theta = 3^{\circ}$.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) G. SCHNEEBELI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 125.

(2) J. BIAREZ, *Proc. Conf. de Bruxelles* sur les *Problèmes de Pressions de terres*, Bruxelles, III, 1958, p. 217.

(3) J. BIAREZ et R. NÈGRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2513.

(4) J. KRAVTCHENKO, *Méthode des caractéristiques*, Cours de 3e cycle, Grenoble.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Résultats des observations ionosphériques effectuées pendant l'éclipse totale du* 15 *février* 1961. Note (*) de M. **André Périneau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Résultats des observations ionosphériques effectuées pendant l'éclipse totale de Soleil du 15 février 1961, par les instructeurs et les élèves de la Section Électronique de la Division d'Instruction technique de l'École de l'Air, en liaison avec la Faculté des Sciences de Marseille.

1. Moyens utilisés. — Deux modes de sondages ont été utilisés :

1° *Sondage vertical* effectué à l'aide d'un émetteur de 400 W situé à Salon et chargé d'une antenne losange verticale de 20 m. Le récepteur du type trafic était distant de 600 m et muni à l'entrée d'une antenne identique à la précédente et à la sortie d'un oscillographe connecté après l'étage de détection.

2° Des sondages obliques avec distance entre les points de base de 24 km effectués à l'aide d'un émetteur de 400 W à Aix-les-Milles et travaillant sur une antenne fouet horizontale en quart de longueur d'onde, le récepteur étant placé à Salon et muni d'une antenne similaire. Le matériel utilisé par ces mesures est un matériel militaire n'ayant subi aucune modification ceci en raison du faible délai de préparation de ces mesures.

Pour ces sondages les méthodes retenues sont les suivantes :

En sondage vertical : Sept fréquences préréglées sur un émetteur, muni d'un système de commutation rapide de fréquence, ont permis de suivre d'une part les variations de la fréquence de coupure par encadrement et d'autre part les heures d'apparition ou de disparition des échos correspondant à l'une des fréquences affichées.

En sondage oblique la fréquence utilisée était de 5 MHz. L'enregistrement photographique des oscillogrammes de réception sur cette fréquence a permis la mesure de l'amplitude des échos et de la hauteur virtuelle en fonction du temps. Les moyens employés laissent une certaine imprécision sur les résultats. Ceux-ci permettent cependant de mettre en évidence certaines particularités du phénomène étudié. Pour les interpréter il faut noter que l'heure matinale de l'éclipse et l'inclinaison des rayons solaires conduisaient à un horaire d'occultation apparente en avance de quelques minutes pour les couches ionisées de l'atmosphère par rapport à celui de l'occultation au sol. L'observation a été faite en hiver et par suite il est difficile de faire la distinction entre les couches F_1 et F_2 qui tendent à se confondre. Les mesures sur les couches inférieures (E) nous étaient rendues impossibles par suite des caractéristiques du matériel disponible, et, en particulier par suite des dimensions des antennes losanges.

Les courbes ci-contre donnent les résultats des mesures. Une discussion plus complète sera donnée ultérieurement.

A. Sondage vertical. — 1° *Courbe de variation des fréquences de coupure* (*fig.* 1). — Celle-ci présente plusieurs particularités :

— une montée légèrement plus rapide que la normale;

— un retard important entre le commencement de la redescente des fréquences et le début de l'éclipse;

— un minimum sensiblement situé à l'instant de l'occultation totale au sol;

— une remontée très rapide suivie d'une fluctuation importante.

Le retard dans la descente des fréquences vient de ce qu'il faut attendre une occultation déjà importante pour que l'ionisation alors en pleine croissance se stabilise puis diminue.

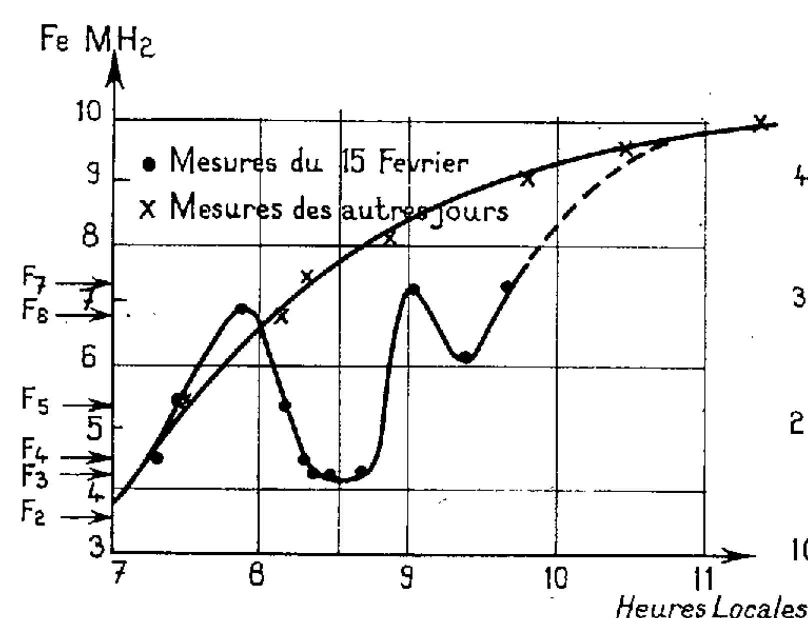


Fig. 1.

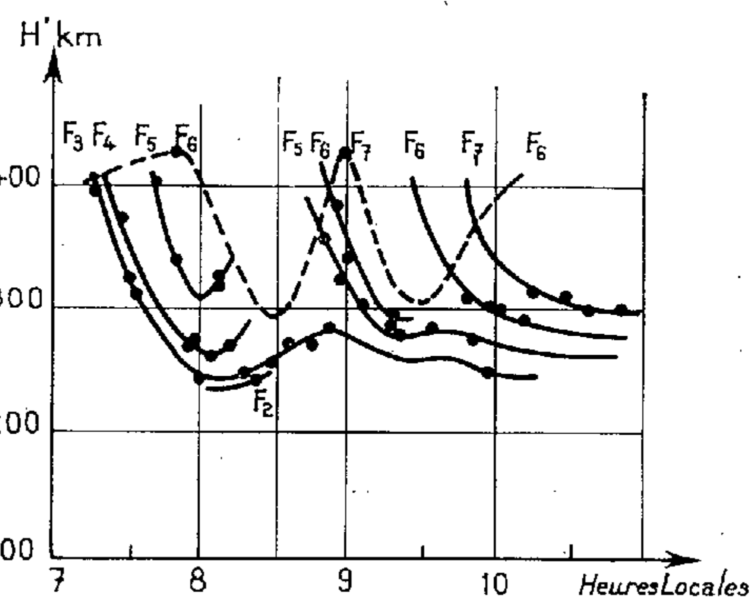


Fig. 2.

L'étalement du minimum ainsi que l'aspect de la remontée peuvent s'expliquer en considérant que l'action solaire provient pour une forte partie d'une couronne dont le diamètre apparent est légèrement supérieur à celui de l'objet occultant.

2° *Courbes de hauteurs apparentes de réflexion* (*fig.* 2). — Ces courbes ont été tracées pour chacune des fréquences préréglées sur l'émetteur. Elles montrent le mouvement des hauteurs virtuelles en fonction du déroulement du phénomène. Ces déplacements sont compliqués par le décalage des temps d'action en fonction des hauteurs réelles, qui est certainement à l'origine du basculement observé sur les courbes des hauteurs virtuelles en fonction des fréquences.

Enfin la diminution des fréquences de coupure située vers 9 h 20 m n'est pas accompagnée par la remontée des hauteurs virtuelles. Ce qui laisse penser à un affaiblissement de la densité ionique sous l'influence d'une diffusion rapide vers les couches inférieures.

B. Sondage oblique (*fig.* 3). — Son oblicité est faible (2°3) cependant les résultats obtenus, bien que confirmant ceux du sondage vertical pur, présentent avec celui-ci de légères différences.

La courbe d'amplitude de l'écho 1 montre une interruption correspondant à celle indiquée par la courbe obtenue en sondage vertical. La réappa-

rition de l'écho étant suivie d'un renforcement important dû à l'absence d'absorption par les couches D. Les couches se reforment ensuite progressivement avec l'élévation du soleil provoquant un affaiblissement croissant.

Enfin l'écho 2 passe pendant la période précédente au-dessus du niveau de l'écho 1. Le même phénomène a pu être observé sur d'autres fréquences et semble dû à une focalisation par effet de houle dans l'établissement des

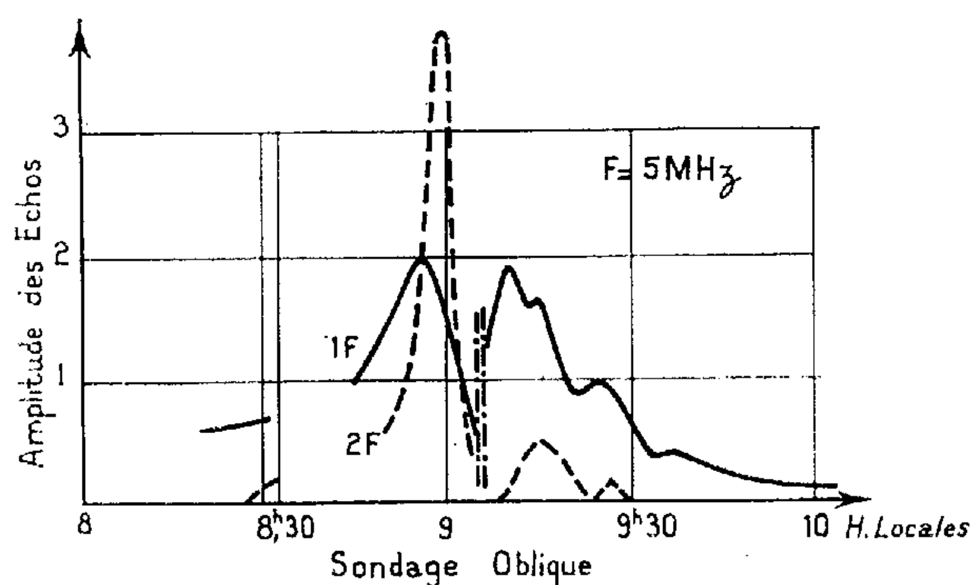


Fig. 3.

densités ioniques. Cet effet se manifestant plus spécialement dans la période qui suit immédiatement l'apparition de l'écho correspondant à une fréquence donnée.

Conclusion. — Cette éclipse présente un intérêt particulier en raison de son action sur des structures ionosphériques d'hiver. On remarque d'ailleurs que les caractères présentés par la couche étudiée sont plus proches de ceux de la couche F_2 que de ceux de F_1 bien que ces couches ne soient pas distinctes à cette époque.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(École de l'Air, Salon-de-Provence,
Laboratoire d'électronique de la Faculté des Sciences, Marseille.)

ASTROPHYSIQUE. — *Changements observés dans le spectre de* Z Andromedæ. Note (*) de M[lle] **Marie Bloch**, transmise par M. Jean Dufay.

Le spectre de l'étoile symbiotique *Z. Andromedæ* a montré d'importants changements accompagnant des recrudescences d'éclat en juin 1959 et au début de 1961. Les raies d'émission nébulaires se sont affaiblies, celles de Balmer sont larges et partagées par une fine absorption. Le spectre d'absorption de type M a disparu.

1. L'éclat de *Z Andromedæ* est resté sensiblement constant, aux environs de la magnitude photographique 12, de 1948 à 1959. Entre le 9 et le 30 juin 1959, l'étoile est devenue plus brillante et s'est maintenue à la magnitude 10 (1). Elle vient de subir une nouvelle explosion, et R. Weber la trouvait, le 22 mai 1961, de magnitude 9,2 (2).

2. Chacun de ces changements d'éclat a été accompagné de modifications spectrales importantes. Les observations faites depuis 1948 à l'Observatoire de Haute-Provence au moyen d'un spectrographe à un prisme de flint (76 Å/mm à Hγ) monté au foyer newtonien du télescope de 120 cm montrent un spectre typiquement symbiotique. Les absorptions moléculaires de TiO sont très fortes. Les émissions, très nombreuses et fines, peuvent être classées en deux catégories : le spectre stellaire, proprement dit composé des raies de faible excitation de H I, He I, Fe II [Fe II], Mg II, C II, Ti II, Cr II, V II, Si II, et le spectre nébulaire comprenant les raies de forte excitation de He II, N III, O III, [O III], [Ne III], [Ne V], [Fe VII]. Depuis 1954, la raie 5 616 Å de [Ca VII] était également observée.

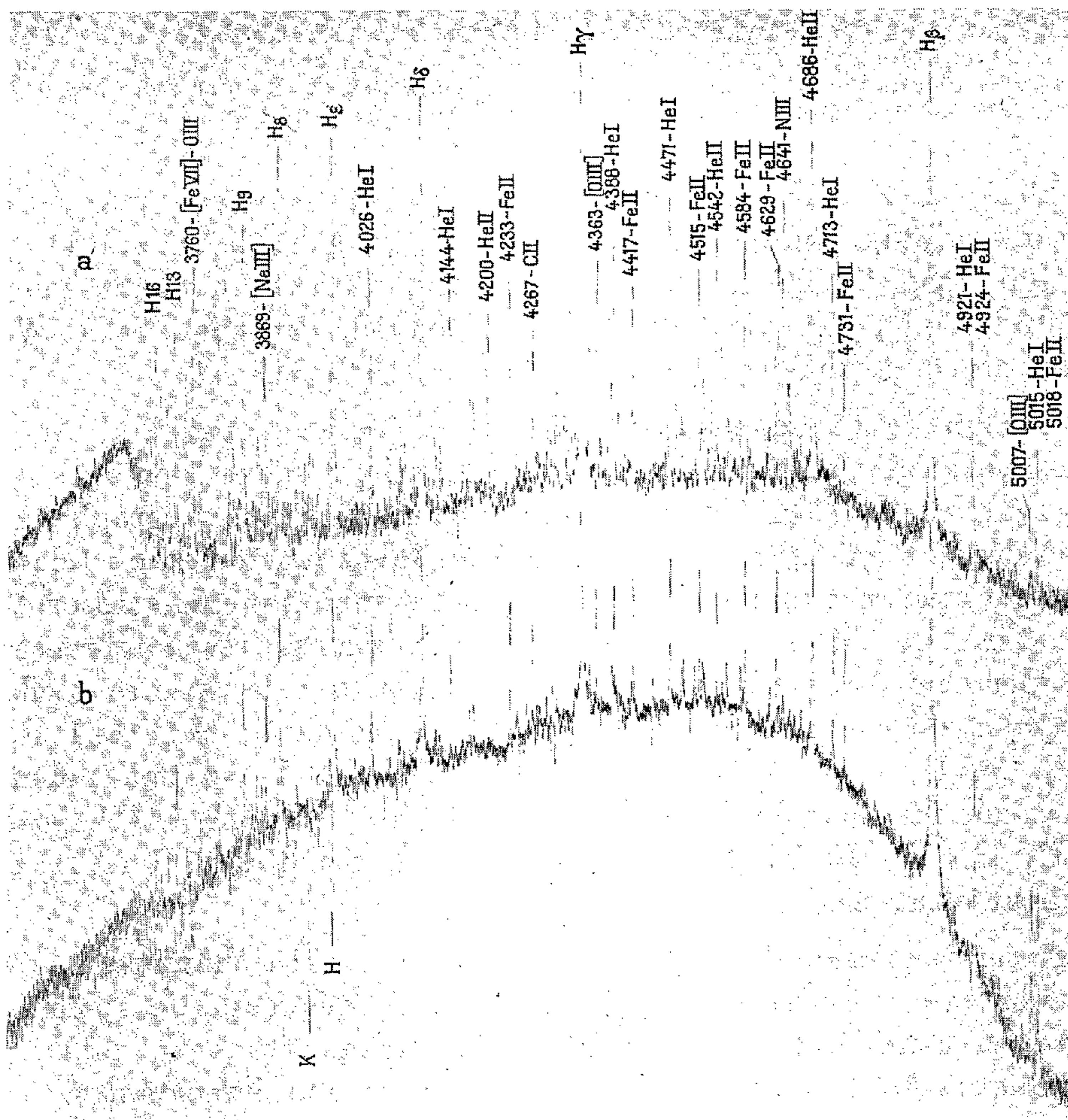
3. Après l'explosion de 1959, on a pu utiliser aussi les chambres à grande dispersion (10 et 20 Å/mm) au foyer coudé du télescope de 193 cm. Le spectre est considérablement modifié. L'oxyde de titane ne donne plus que quelques faibles absorptions des bandes les plus importantes.

En ce qui concerne les émissions, toujours fines, la plupart des raies nébulaires sont encore intenses, mais celles qui correspondent aux plus fortes excitations ont beaucoup faibli, en particulier celles de [Fe VII]. [Ca VII] n'est plus visible. Au contraire, le spectre stellaire proprement dit est plus développé. Il comprend les raies de He I, Fe II et [Fe II], et, plus faibles, celles de nombreux métaux ionisés Ti II, Cr II, C II, Mg II, Ca II, Si II, V II, Sc II et de quelques métaux à l'état neutre, Fe I, Mg I, Si I (*fig.* 1 *a*).

Le fond continu est faible. Les raies de Balmer de l'hydrogène sont très intenses et s'observent, sur les clichés à grande dispersion, jusqu'à H 36. Au-delà, le spectre continu qui prolonge la série apparaît en émission avec une très grande intensité.

Le spectre est resté à peu près sans changements en 1960. Des observations faites en août 1960 avec le spectrographe de D. Chalonge (deux prismes de quartz et châssis oscillant) ont permis :

1° d'étudier l'ultraviolet lointain jusqu'à 3 100 Å. On y trouve, intenses, les raies 3 346 et 3 426 Å de [Ne V] et celles de O III qui sont renforcées



Enregistrements microphotométriques de spectrogrammes de *Z Andromedæ* : *a.* 1er novembre 1959; *b.* 28 juin 1961.

par un mécanisme de fluorescence dû au rayonnement de He II. [Fe VII] donne une raie à 3 588 Å et renforce, sans doute, à 3 760 Å, la raie de O III;

2° de faire des mesures spectrophotométriques précises. La discontinuité de Balmer, en émission, est de 0,9. Il semble que ce soit la plus grande qui ait été mesurée dans des étoiles à émission.

Dans le proche infrarouge, on observe le multiplet 8 446 Å de O I. Les autres raies de cet élément n'étant pas visibles, il est évident que 8 446 Å est excité par fluorescence à partir de la raie *Lyman* β.

4. Depuis le 20 juin 1961, nous observons un spectre extrêmement différent (*fig.* 1 *b*). Le fond continu est très intense. Des clichés pris avec une dispersion de 20 Å/mm montrent la structure des raies de l'hydrogène. Elles sont constituées par une émission large, partagée par une raie d'absorption très fine, légèrement déplacée vers les courtes longueurs d'onde : vitesse radiale de l'ordre de — 12 km/s. L'émission du côté rouge est bien plus intense et plus large que celle du côté violet. A mesure que le terme de la série de Balmer augmente, l'émission est moins intense et l'absorption plus profonde. On observe ces raies jusqu'à H 28. Plus loin, il y a encore une discontinuité en émission, mais très faible. Cette différence de discontinuité avec celle des années précédentes est l'un des traits les plus frappants de la modification du spectre.

Les autres raies d'émission sont fines, moins nombreuses et beaucoup plus faibles par rapport au fond continu qu'en 1959, surtout pour celles qui correspondent à des potentiels d'ionisation élevés. De He II, il ne reste plus guère que 4 686 Å. N III, O III et [Fe VII] ont complètement disparu, mais [O III] donne encore ses trois raies, plus intenses qu'en 1959, [Ne III] est visible.

Parmi les raies de faible excitation, on observe surtout celles de He I et de Fe II dans ses transitions permises et interdites. La raie 8 446 Å de O I est forte.

Il n'y a plus d'absorption de TiO. On trouve, par contre, de nombreuses absorptions appartenant à des métaux qui donnaient précédemment des raies d'émission : Fe I, Sc II, V II, et, plus particulièrement intenses, celles de Ti II et de Ca II.

Ce spectre rappelle celui qui a été observé de septembre à décembre 1939 ([3]). On y observe la même absence des bandes de Ti O et les mêmes absorptions atomiques. Pourtant, en 1939, les émissions de haute excitation avaient complètement disparu, tandis que, maintenant, il en reste un certain nombre. En 1939, les raies de Balmer étaient décrites de type *P Cygni*, c'est-à-dire que l'absorption se trouvait complètement rejetée du côté des courtes longueurs d'onde de l'émission. Merrill ([4]) a mesuré, en effet, sur ces raies d'absorption une vitesse radiale d'environ — 70 km/s beaucoup plus grande que celle que nous trouvons actuellement.

(*) Séance du 24 juillet 1961.
([1]) R. Weber, *Circulaire de l'U. A. I.*, Copenhague, n° 1698, 1959.
([2]) R. Weber, *Circulaire de l'U. A. I.*, Copenhague, n° 1762, 1961.
([3]) P. Swings et O. Struve, *Astrophys. J.*, 91, 1940, p. 546; 93, 1941, p. 356.
([4]) P. W. Merrill, *Astrophys. J.*, 99, 1944, p. 481.

(*Observatoires de Lyon et de Haute-Provence.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Mesures interférométriques de radiosources extragalactiques à 1420 MHz selon la direction Est-Ouest.* Note de MM. **James Lequeux** et **Jean Heidmann**, transmise par M. André Danjon.

Nous donnons les résultats des mesures effectuées à l'aide de l'interféromètre de Nançay, en base Est-Ouest, sur les radiosources extragalactiques les plus intenses. Les composantes de *Cygnus A* présentent un front plus raide du côté extérieur; la petite source de *Virgo A* et *Ophiuchus C* sont doubles.

Les mesures interférométriques entreprises à Nançay (1), (2) ont été poursuivies. Nous donnons ici les résultats obtenus pour les plus intenses, radiosources extragalactiques, ou du moins présumées extragalactiques. Les circonstances expérimentales et les conditions de réduction des observations sont décrites dans une Note récente (3). Nous prions le lecteur de s'y reporter. Nous ajouterons seulement que, pour les sources intenses des variations non contrôlables de gain de 1 à 2 % sont les causes principales d'erreurs.

Cygnus A : Sept extremums de la variation de l'amplitude A des franges d'interférence en fonction de la distance D des antennes ont été observés (*fig.* 1 *a*). Une distribution de brillance, obtenue en prenant la transformée

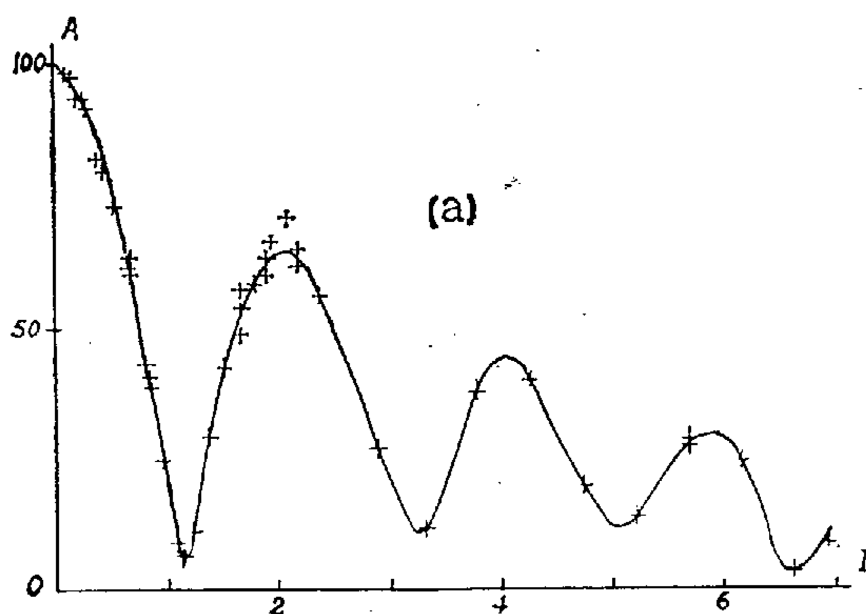


Fig. 1 *a*. — Amplitude A des franges d'interférence en fonction de la distance D des antennes en milliers de longueurs d'onde pour *Cygnus A*; +, points expérimentaux; courbe, amplitude adoptée pour la transformation de Fourier. Ordonnées en centièmes de *Cygnus A* total.

de Fourier de la courbe tracée sur la figure 1 *a*, par une méthode due à Arsac (4), est donnée sur la figure 1 *b*, à titre indicatif seulement, car la solution peut n'être pas unique. Cependant, omettant les oscillations de Gibbs dues à la transformation, on observe deux composantes distantes

à demi-intensité de 100″, de demi-largeur moyenne 25″ et d'intensités 0,55 et 0,45. Ces deux composantes sont déjetées vers l'extérieur; l'existence de fronts extérieurs plus raides que les flancs intérieurs se déduit directement de la décroissance de la période des oscillations de A lorsque D croît (*fig.* 1 *a*), décroissance indiquant que la distance angulaire des deux composantes croît de 90 à 108″ au fur et à mesure que la fréquence spatiale augmente.

Virgo A : Les valeurs de l'amplitude A en fonction de la distance D des antennes sont données sur la figure 2 *a* pour D > 300 longueurs d'onde; ces mesures se rapportent donc à la composante étroite découverte précédemment ([2]). Cette composante elle-même se résoud en deux sous-composantes. En effet, nous avons tracé sur la figure 2 *a* la courbe représentant

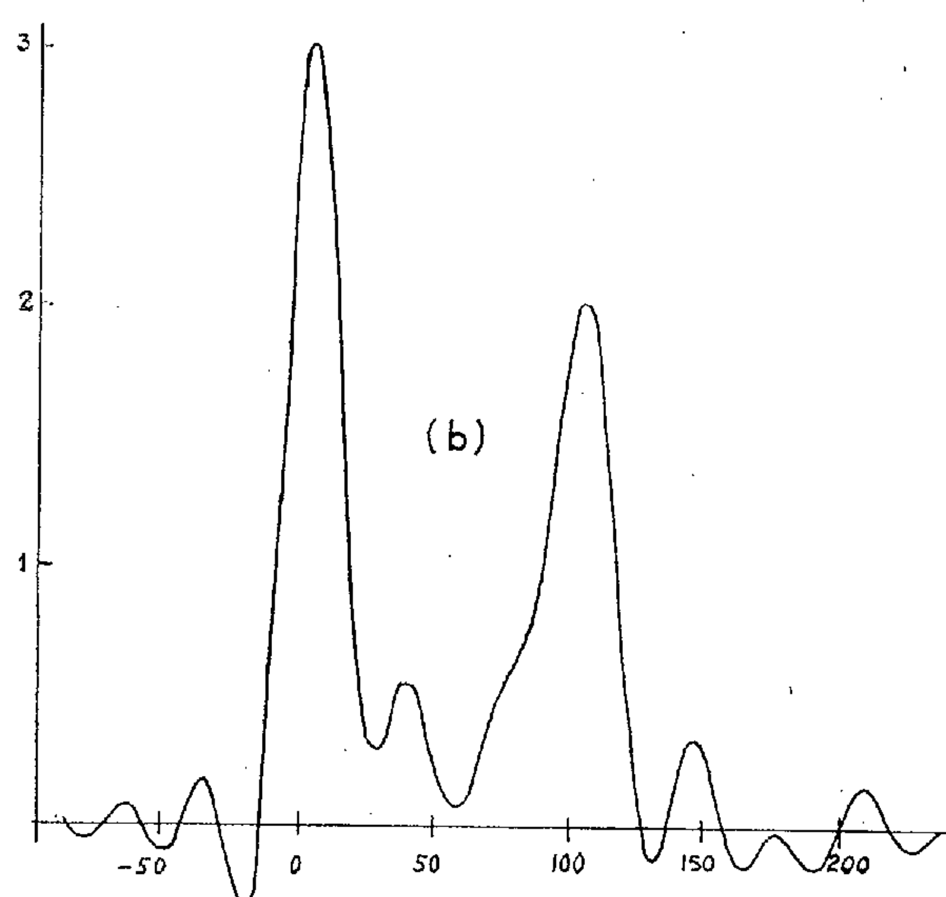


Fig. 1 *b*. — Distribution, selon la direction Est-Ouest, de la brillance intégrée selon la direction Nord-Sud pour *Cygnus A*; courbe obtenue par transformation de Fourier de la courbe 1 *a*; abcisses en secondes d'arc, ordonnées en unités arbitraires.

l'amplitude des franges pour une distribution de brillance consistant en deux sources gaussiennes de demi-largeurs 23″ séparées de 31″ et d'intensités 0,043 et 0,037; on voit que, dans l'état actuel des mesures, cette courbe rend suffisamment bien compte des valeurs expérimentales.

Hercules A : Cette source a été décrite récemment ([3]).

Ophiuchus C (3 C-353) *:* Les mesures de A en fonction de D sont données sur la figure 2 *b*. Cette source aussi est double et s'interprète suffisamment bien comme formée de deux distributions gaussiennes de demi-largeurs 74″, distantes de 136″ et d'intensités 0,024 et 0,012; la courbe A(D)correspondant à ces paramètres est tracée sur la figure 2 *b*.

Hydra A, 04N3A, 3C-273 *et Bootes A :* Les mesures sont portées sur les figures 2*c*, *d*, *e*, *f* avec les courbes A(D) correspondant aux paramètres

indiqués dans la table; il semble que *Hydra A* contienne une faible composante non résolue.

Source	*Hydra-A*	04N3A	3C-273	*Bootes A*
Demi-largeur	42″ et non résolue	15,5″	21″	Non résolue
Intensité	0,021 et 0,004	0,029	0,024	0,012

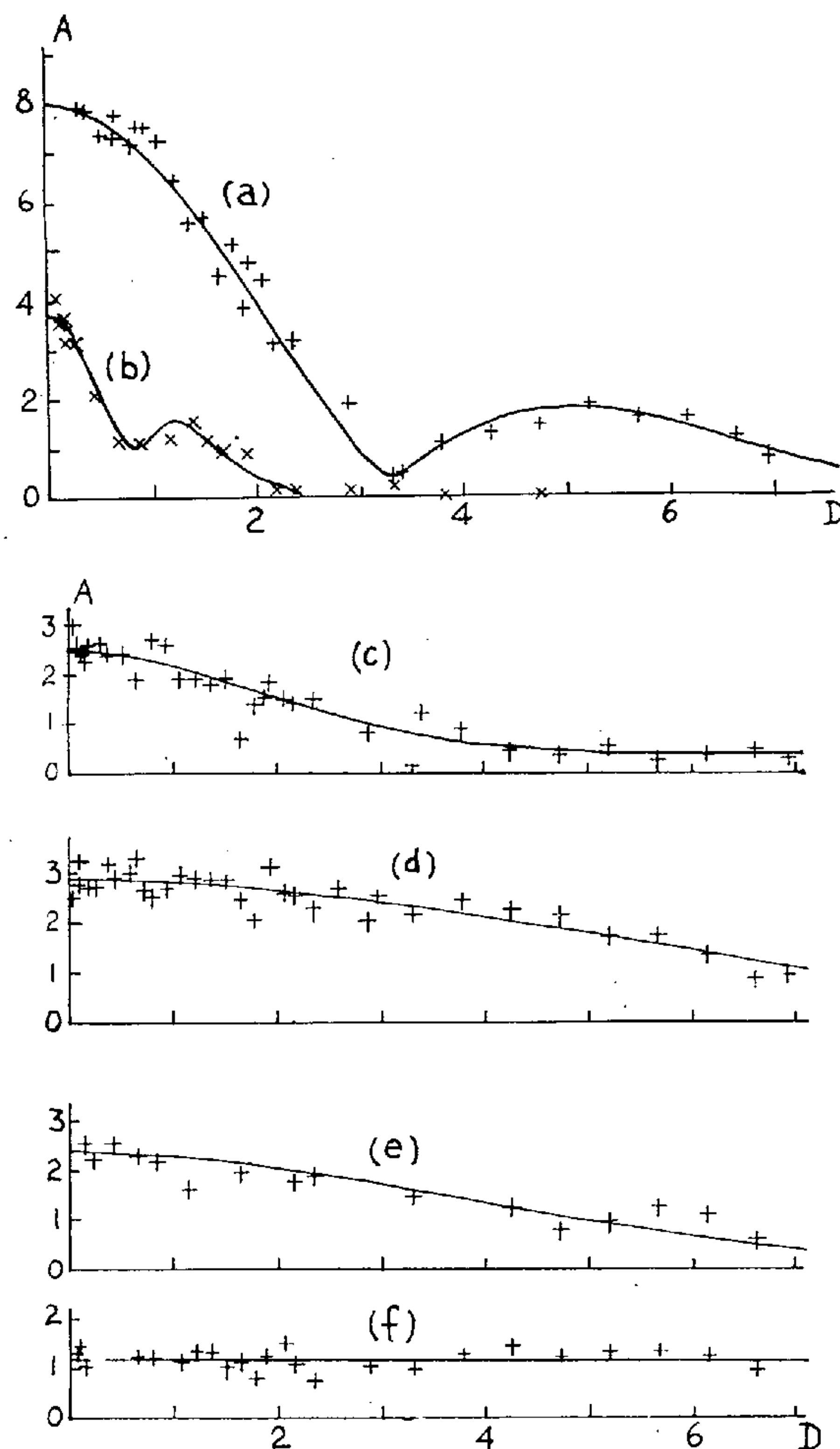


Fig. 2. — Amplitude A des franges d'interférence en fonction de la distance D des antennes en milliers de longueurs d'onde pour *Virgo A*, *Ophiuchus C*, *Hydra A*, 04N3A, 3C-273 et *Bootes A* (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, et *f*); +, points expérimentaux; courbes, solutions adoptées. Ordonnées en centièmes de *Cygnus A* total.

(1) J. Lequeux, E. Le Roux et M. Vinokur, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 634.
(2) F. Biraud, J. Lequeux et E. Le Roux, *Observatory*, 80, 1960, p. 116.
(3) J. Heidmann et J. Lequeux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 226.
(4) J. Arsac, Communication privée.

ÉLECTRICITÉ. — *Conductibilité électrique des liquides isolants, non desséchés, dans le cas de champs électriques de l'ordre de quelques volts par centimètre.* Note (*) de M. **Robert Guizonnier** (1), transmise par M. Gaston Dupouy.

L'étude de la conductibilité des liquides isolants, non desséchés, quand le champ appliqué est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre, sans excéder 2 kV/cm, a déjà fait l'objet de plusieurs Mémoires (2) conduisant à penser que l'eau, contenue dans ces liquides, est, en ces conditions, le facteur essentiel de leur conductibilité électrique.

Quand le champ appliqué est de quelques volts par centimètre, les liquides, dits à homocharges (3) ne laissent passer aucun courant mesurable dans les conditions de nos expériences. Dans le cas de liquides à hétérocharges (4) qui est le plus habituel, les lois de conductibilité sont plus simples que lorsque le champ est relativement élevé : la répartition de potentiels entre les électrodes devient linéaire, le courant, en fonction du temps d'application de la tension, varie peu; on retrouve, entre le courant initial i_0 et la température absolue T, la loi

$$(1) \qquad i_0 = A e^{-\frac{W}{kT}} \quad (4),$$

comme le montre le graphique ci-après, obtenu en portant en ordonnées $\log i_0$, en abscisses $1/T$; mais tandis que dans le cas de champs moyens de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre on trouvait $W = 0{,}41$ eV, dans le cas de champs faibles, on obtient : 0,27 eV.

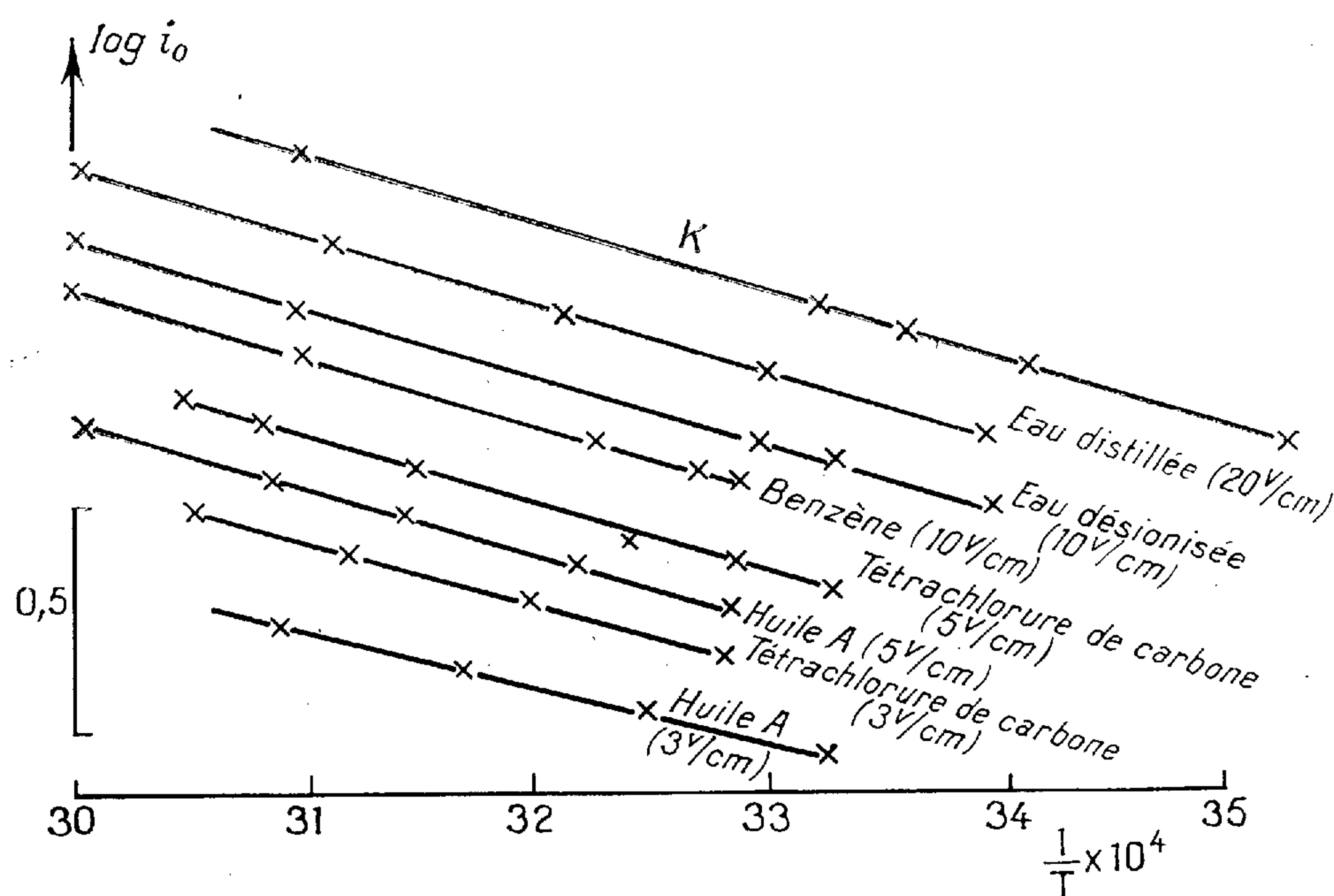
Il a déjà été démontré (5) que la conductibilité de l'eau désionisée, à condition que le champ moyen soit suffisamment élevé, de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre, obéit à la loi du type (1) avec $W = 0{,}41$ eV. Nous avons vérifié que, lorsque le champ est faible, quelques volts par centimètre, on trouve comme dans le cas des liquides isolants en ces conditions, 0,27 eV.

Par ailleurs, l'étude de la conductibilité de l'eau simplement distillée, le champ appliqué étant faible ou même fort sans être excessif, permet de construire des droites $\log i_0 = f(1/T)$ dont la pente correspond toujours à $W = 0{,}27$ eV.

Cette valeur s'explique aisément dans le cas de l'eau. A partir de la loi bien connue de variation de la constante d'ionisation de l'eau, en fonction de la température, on peut déduire la variation de (H^+) ou de (OH^-) en fonction de cette dernière grandeur (6). En portant en ordonnées $\log (H^+)$, en abscisses $1/T$, on obtient une droite montrant que i, puisque i dans le cas de champs, pas trop élevés, est proportionnel à (H^+), est bien lié à T par une loi de la forme (1) et la pente de cette droite est telle que $W = 0{,}27$ eV.

En ce qui concerne les liquides isolants humides, on pense habituel-

lement que l'eau ne peut conduire par ses ions, car, à cause de la faible valeur du pouvoir inducteur spécifique de ces liquides, la force de rappel entre les ions de signes contraires, produits par une molécule, est très grande. Mais cela n'exclut pas la possibilité pour des électrodes ayant entre elles une tension suffisante, d'attirer respectivement les ions de signe contraire au leur, en nombre suffisant, pour expliquer le courant très faible, mesuré dans les cas de liquides isolants humides.



Vérification de la loi $i_0 = Ae^{-(W/kT)}$, dans le cas de champs faibles, W = 0,27 eV, k, constante de Boltzmann. La droite K est obtenue à partir des données de Kohlrausch. Dans le cas de plusieurs centaines de volts par centimètre on avait W = 0,41 eV.

En conclusion, le mode de conductibilité des liquides isolants humides quand le champ est de quelques volts par centimètre n'est pas celui qui se manifeste dans le cas de quelques centaines de volts par centimètre. Il est remarquable que ces deux modes de conductibilité se retrouvent dans le cas de l'eau.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(¹) En collaboration avec Mlles Monique Hunault-Faure et Jeanne Etchartaberry.

(²) R. Guizonnier, *Rev. Gén. Élec.*, 62, 1953, p. 427; R. Guizonnier, A. M. Bouygard et C. Besson, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1397; R. Guizonnier, *J. Elect. Soc.*, 108, 1961, p. 519.

(³) Liquides visqueux : huile de paraffine, huile de silicone 200 centistokes.

(⁴) Benzène, tétrachlorure de carbone, huile A pour transformateurs par exemple.

(⁵) R. Guizonnier et M. Besnard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 684.

(⁶) Nous avons utilisé les nombres de Kohlrausch, qu'on trouve par exemple dans Emschviller, *Chim. Phys.* 2, 1959, p. 597,

SEMI-CONDUCTEURS. — *Nature des courants dans les jonctions p-n d'antimoniure d'indium.* Note (*) de M. **Yves Marfaing**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans une Communication antérieure ([1]), nous avons indiqué que les jonctions de InSb, préparées par exodiffusion d'un monocristal de type *n*, ne suivent pas la théorie élémentaire de Shockley. A la température de 77°K et aux faibles polarisations (— 200 à + 200 mV), la caractéristique courant-tension est décrite par l'équation générale suivante :

$$I = I_0\left[\exp\left\{\frac{qV}{\beta kT}\right\} - 1\right] + G_s V,$$

où V désigne la tension appliquée à la diode, I le courant qui la traverse, G_s une conductance de fuite superficielle. I_0 est le courant inverse propre à la jonction, et β un coefficient égal à l'unité pour une diode idéale. Nous nous proposons de discuter l'origine et la nature des courants directs et inverses propres à la jonction.

1. Le courant direct de jonction. — Dès que la tension appliquée est supérieure à kT/q (qui vaut 7 mV à 77°K), on observe un courant direct de jonction proportionnel à $\exp(qV/\beta kT)$; suivant les diodes, le coefficient β est unique et compris entre 3 et 4, on prend deux valeurs successives, comprises entre 3 et 4 jusqu'à 120 mV, entre 2 et 3 au-delà. Cette variation est donc bien différente de celle qu'on attendrait d'une diode idéale. Nous étudierons d'abord le rôle d'une recombinaison dans la zone chargée, puis l'influence des chutes de tension dans la couche de type *p*.

Lorsque la zone chargée est le siège de recombinaisons, le diagramme des courants est celui de la figure 1. Le courant d'électrons, après traversée de la zone chargée, se réduit à I_n dans la couche *p*. I_r est le courant de recombinaison conduit par les trous. L'épaisseur de la région *n* est très supérieure à celle de la couche *p*, de sorte que le courant de diffusion des trous est négligeable devant celui des électrons. Le courant total est donc simplement la somme du courant de diffusion I_n et du courant de recombinaison I_r. L'expression de ce dernier est fonction du mécanisme de recombinaison prédominant.

Recombinaison directe. — Le courant de recombinaison est proportionnel au produit *np* des densités d'électrons et de trous à l'intérieur de la zone chargée, c'est-à-dire à $\exp(qV_d/kT)$, en notant V_d la polarisation de la zone chargée. Cette loi est semblable à celle du courant de diffusion I_n que donne la théorie classique et ne peut donc rendre compte de nos résultats. On peut d'ailleurs montrer que ce courant de recombinaison est toujours inférieur à I_n.

Recombinaison par l'intermédiaire de pièges. — Comme l'ont montré plusieurs auteurs ([2]), ([3]), le courant de recombinaison, dans le cas d'un seul niveau de pièges, est proportionnel à exp $(qV_d/2\,kT)$. En comparant ce courant au courant de diffusion I_n, on peut prévoir que le rapport I_r/I_n doit être supérieur à l'unité pour toute polarisation V_d inférieure à 60 mV. Il en résulte que le courant total, somme de I_r et de I_n, doit être proportionnel à exp $(qV_d/2\,kT)$ ou exp (qV_d/kT) suivant que l'un ou l'autre de ces courants prédomine. Remarquons que ces lois ne peuvent être observées que si la tension est mesurée aux bornes mêmes de la zone chargée; ce n'est pas le cas des diodes étudiées, pour lesquelles une chute de tension se produit dans la couche p.

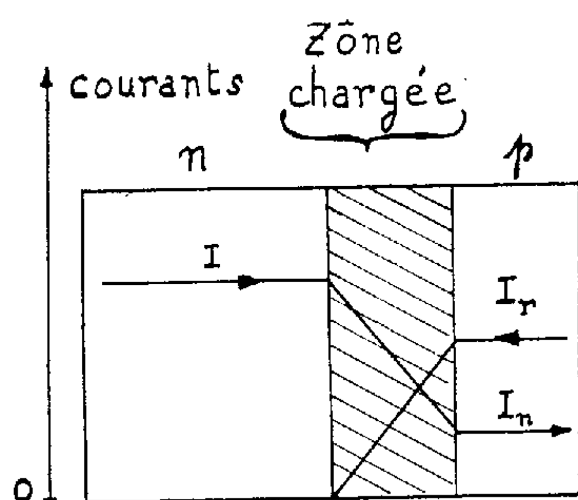


Fig. 1.

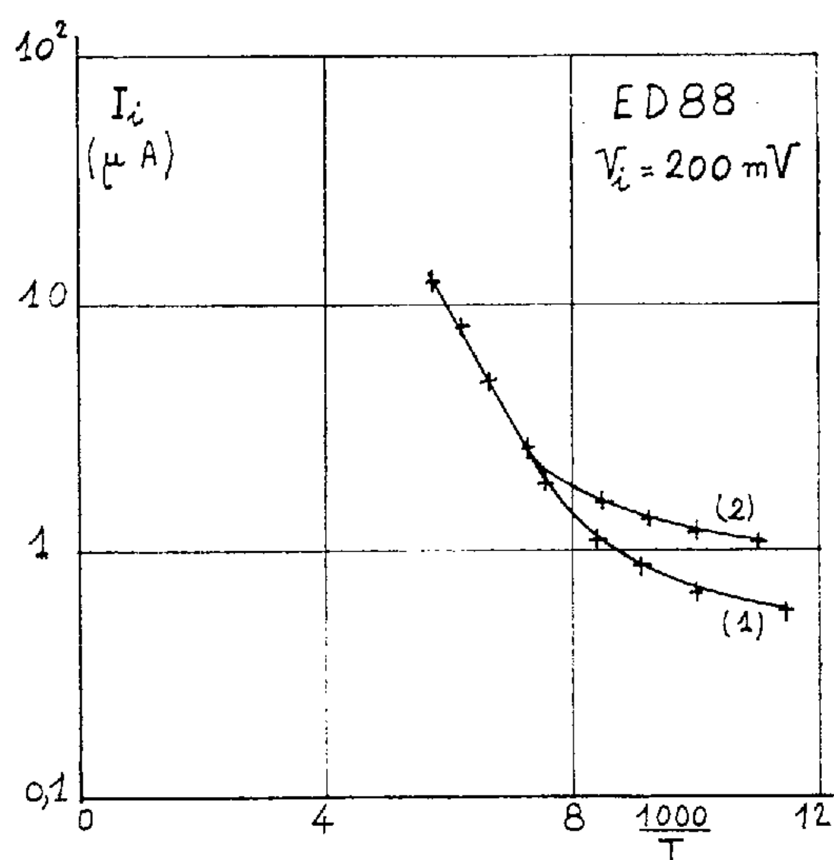


Fig. 2.

Correction due aux chutes de tension. — Une chute de tension importante provient de la circulation du courant de trous. On peut montrer en effet que celui-ci n'est pas un courant de diffusion, et qu'un champ électrique est nécessairement présent dans la couche p. La chute de tension qui en résulte est voisine de V_d, polarisation de la zone chargée. La correction à apporter aux résultats expérimentaux est alors simple : comme $V = 2\,V_d$, le courant direct varie proportionnellement à exp $(qV_d/\beta'\,kT)$ avec $\beta' = \beta/2$. Ainsi, en se référant à l'étude théorique précédente, on conclut que, pour toutes les diodes aux faibles polarisations, le courant direct est limité par la recombinaison dans la zone chargée par l'intermédiaire de pièges $(1{,}5 < \beta' < 2)$; à partir d'une polarisation moyenne, le courant de certaines diodes est déterminé par les phénomènes de diffusion $(1 < \beta' < 1{,}5)$.

2. Le courant inverse de jonction I_0. — A la température de 77°K, le terme de conduction superficielle $G_s V$ masque le courant I_0. Afin de mettre ce dernier en évidence, nous avons étudié la variation du courant

inverse de la diode avec la température (*fig.* 2). Deux domaines sont à distinguer :

— en dessous de 130°K environ, le courant de fuite est prépondérant et est fonction de l'état de la surface (courbes 1 et 2);

— au-delà, le courant inverse ne dépend plus de l'état de la surface : c'est donc le courant I_0 propre à la jonction.

I_0 varie exponentiellement avec la température et l'on peut mesurer, à partir de la pente de la courbe, une énergie d'activation E_a; on trouve $E_a = -0{,}075$ eV. Cette valeur indique que le courant I_0 de la jonction n'est pas un courant de diffusion (on aurait alors $E_a = -\Delta E$) mais un courant résultant de la génération de paires électron-trou à partir des centres de recombinaison de la zone chargée. De la valeur de l'énergie d'activation, on peut déduire la position du niveau E_t des centres de recombinaison à l'intérieur de la bande interdite : E_t est situé à 0,19 ou 0,07 eV au-dessus du niveau supérieur de la bande de valence. La dernière valeur confirme celle obtenue par Laff et Fan [4] à partir de mesures de durées de vie : c'est donc la plus plausible.

3. Conclusions. — Cette analyse des jonctions de InSb aux faibles polarisations montre le rôle prépondérant joué par les centres de recombinaison de la zone chargée : ils limitent le courant en polarisation directe; ils sont à l'origine du courant inverse. Au sujet de la nature de ces centres, nous pouvons nous ranger à l'avis de Laff et Fan qui, à la suite d'expériences de bombardement ionique, les attribuent à des défauts de structure

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3608.
(2) C. T. Sah, R. N. Noyce et W. Shockley, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 45, 1957, p. 1228.
(3) M. Bernard, *J. Electronics*, 2, 1957, p. 579.
(4) R. A. Laff et H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 53.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie de la résistivité électrique du gadolinium.* Note (*) de MM. **Joseph Seiden** et **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Utilisant un formalisme exposé dans deux Notes précédentes [1] et [2] nous nous proposons ici de développer la théorie des anomalies de résistivité électrique de certaines terres rares (Gd, Tb, Dy, etc.) dans la région ferromagnétique, puis de comparer nos résultats théoriques avec ceux fournis par l'expérience pour le gadolinium.

2. La résistivité mesurée expérimentalement se présente comme la somme [3] de contributions provenant du désordre des moments ioniques, des phonons et des impuretés et imperfections diverses. Il s'agit ici d'évaluer la contribution $\rho(T)$ due au désordre des moments ioniques. Les notations que nous emploierons sont identiques à celles de I et II. Le couplage entre un ion et un électron de conduction est $V=(g-1)\,G(r)\,\vec{J}.\vec{s}$. Dans la région ferromagnétique, l'électron voit un potentiel moyen $\langle V\rangle$, le couplage diffuseur est donc $V-\langle V\rangle=(g-1)\,G(r)\,U$ où U ne dépend que des moments cinétiques et de la température T. On montre que

$$(1)\qquad \rho(T)=\frac{4\pi n\hbar}{Ne^2k}\sum_\alpha p_\alpha(T)\frac{\eta^2(g-1)^2E_\alpha^2(T)}{[1-2\varepsilon(g-1)E_\alpha(T)]^2+\eta^2(g-1)^2E_\alpha^2(T)},$$

E_α et $|\alpha>$ sont les valeurs et états propres de U, p_α est la probabilité de $|\alpha>$ à l'équilibre thermodynamique des ions,

$$\eta=-\frac{2m^*k}{\hbar^2}\int_0^\infty\left(\frac{\sin kr}{kr}\right)^2G(r)\,r^2\,dr,$$

$$\varepsilon=\frac{1}{2}\left(\frac{2m^*k}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{\eta}\int_0^\infty r^2\,dr\int_0^\infty r'^2\,dr'\,\frac{\sin kr}{kr}\,G(r)\,\frac{\sin kr^-}{kr^-}\,\frac{\cos kr^+}{kr^+}\,G(r')\,\frac{\sin kr'}{kr'}.$$

Les hypothèses sous lesquelles (1) est valable ont été énoncées dans I et II. Lorsque $2\varepsilon(g-1)E_\alpha$ et $\eta^2(g-1)^2E_\alpha^2$ sont suffisamment petits devant un, on peut développer (1) en série de puissances de E_α et utiliser la relation

$$(2)\qquad \sum_\alpha p_\alpha E_\alpha^n=\text{Trace de }p\,U^n$$

qui simplifie considérablement les calculs. p est l'opérateur probabilité.

3. Appliquons (1) à Gd. Si les collisions étaient parfaitement élastiques, on devrait prendre

$$(3)\qquad V-\langle V\rangle=(g-1)\,G(r)\left[\vec{J}.\vec{s}-\langle J_z\rangle s_z\right].$$

Tous nos calculs ont été effectués avec (3). Nous n'avons pas utilisé (2), mais avons remarqué qu'un hamiltonien mathématiquement équivalent

à (3) a été diagonalisé par Breit et Rabi ([4]) en relation avec des problèmes de structure hyperfine des spectres optiques. On trouve que

$$4E_\alpha = -1 + \sqrt{(2J+1)^2 - 4(2m+1)\langle J_z\rangle + 4\langle J_z\rangle^2} \qquad (m = J, J-1, \ldots, -(J+1)),$$
$$4E_\alpha = -1 - \sqrt{(2J+1)^2 - 4(2m+1)\langle J_z\rangle + 4\langle J_z\rangle^2} \qquad (m = J-1, J-2, \ldots, -J).$$

Les fonctions propres correspondantes sont de la forme

$$|\alpha\rangle = \sum_{s,m} a_{s,m}^{(\alpha)} |s\rangle |m\rangle,$$

$|s\rangle$ et $|m\rangle$ étant respectivement états propres de s_z et J_z.

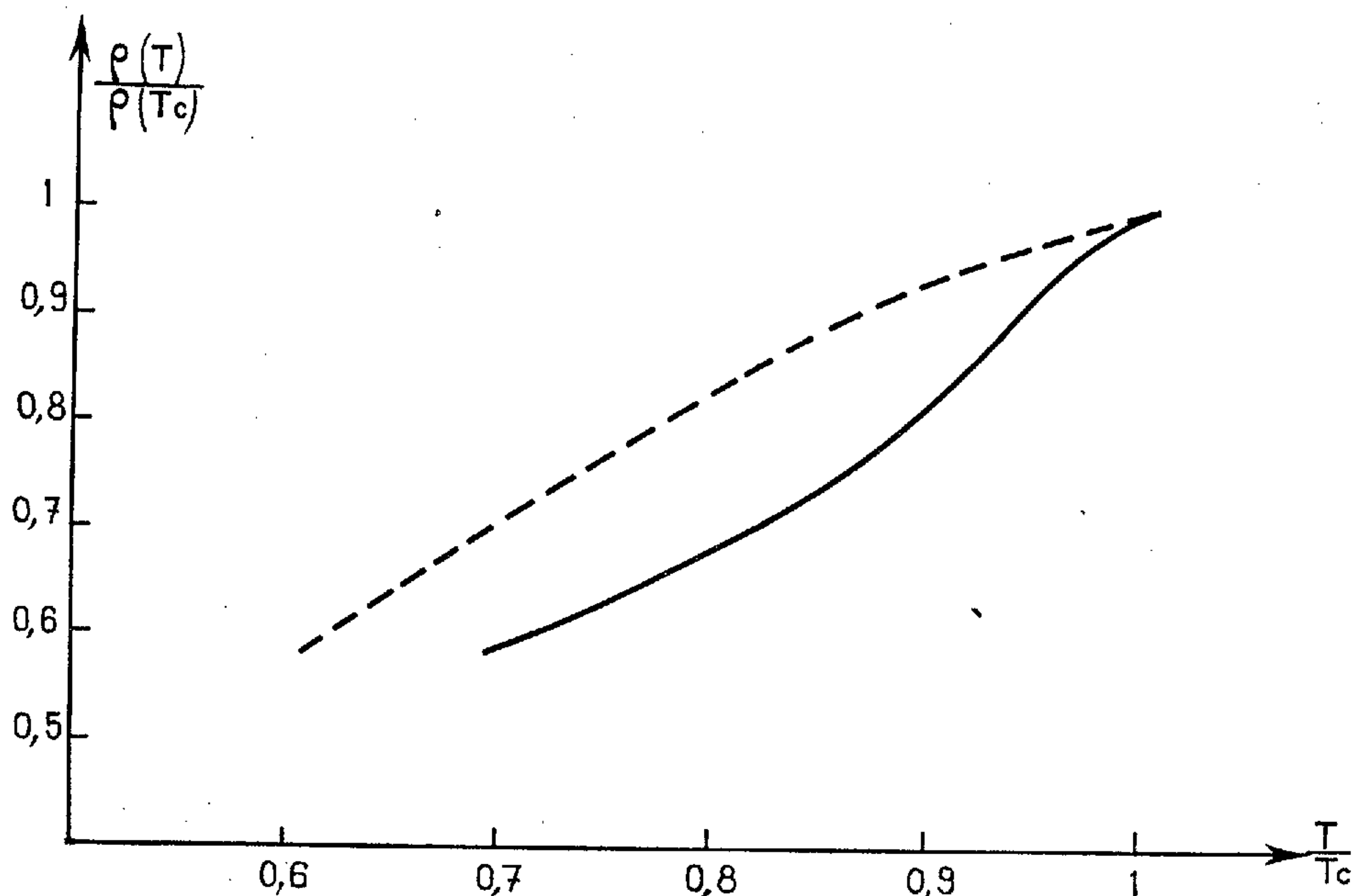
4. Pour calculer p_α, nous employons un modèle de champ moléculaire. L'aimantation spontanée M (T) calculée à l'aide de ce modèle coïncide bien avec l'aimantation expérimentale de Gd ([5]) entre T_c et 0,7 T_c (T_c, température de Curie). Dans le champ moléculaire H (T), l'énergie du niveau $|m\rangle$ est $E_m(T) = -g\beta m H(T)$, la probabilité p_m de $|m\rangle$ est donc

$$p_m = \frac{e^{-\frac{E_m(T)}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m(T)}{kT}}} = \frac{e^{\frac{3m}{J+1}\frac{T_c}{T}\frac{M(T)}{M(0)}}}{\sum_m e^{\frac{3m}{J+1}\frac{T_c}{T}\frac{M(T)}{M(0)}}},$$

g, facteur de Landé, β, magnéton de Bohr. D'où

$$2p_\alpha = \sum_{s,m} p_m |a_{s,m}^{(\alpha)}|^2$$

en négligeant la polarisation des électrons de conduction.



En pointillé, la courbe expérimentale.
En trait continu, la courbe théorique.

5. La figure permet de comparer (1) et (3) aux résultats expérimentaux. Le calcul a été effectué avec $N/n = 2$ [6], $\eta^2 = 0,2$, $\varepsilon = 0,23$, valeurs déjà utilisées dans II. Comme dans II, il importe de remarquer que (1) fournit des résultats approximativement indépendants de N/n, pourvu que $N/n \leq 2$ et qu'on choisisse convenablement $\eta(N/n)$ et $\varepsilon(N/n)$. On voit que la courbe théorique décroît plus rapidement avec T que la courbe expérimentale.

6. En fait, les collisions ne sont jamais parfaitement élastiques puisqu'on n'a jamais $|g\beta H(T)| \ll kT$. Il faudrait donc, en toute rigueur, abandonner (1) qui ne vaut que pour des collisions élastiques et développer une théorie fort complexe des collisions inélastiques. Dans I, nous avons indiqué un procédé heuristique qui permet d'éviter cette difficulté. Il consiste à redéfinir $\langle V \rangle$ [équation (2) dans I]. L'inélasticité des collisions a pour effet de fournir une résistivité légèrement inférieure (entre T_c et 0,7 T_c) à la résistivité « élastique » (1) et (3) portée sur la figure. La courbe théorique inélastique décroîtra donc un peu plus rapidement avec T que la courbe théorique élastique de la figure. En résumé, il existe un désaccord entre la théorie et l'expérience qui n'est pas entièrement négligeable [3].

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1922, en abrégé I.

(2) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3550, en abrégé II.

(3) Il y a interférence entre les contributions provenant, d'une part, du désordre des moments et, d'autre part, des phonons; les amplitudes de diffusion correspondantes s'ajoutent, mais la résistivité totale qui en résulte n'est pas la somme des résistivités partielles respectives. Nous étudierons ces interférences dans une publication ultérieure, leur effet est sans doute faible.

(4) G. BREIT et I. RABI, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2082.

(5) J. ELLIOTT, S. LEGVOLD et F. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 28.

(6) Il est clair que le nombre effectif de porteurs de charge (voisin de deux) que fournit l'effet Hall ne doit pas être confondu avec le nombre N/n qui figure dans $\rho(T)$.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Enregistrement simultané de l'image et du diagramme de diffraction en microscopie électronique.* Note de MM. **Noboru Takahashi**, **Kan-ichi Ashinuma** et **Yoriaki Nagahama**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On ne pouvait pas, jusqu'à présent, observer l'image et le diagramme de microdiffraction lors de la cinématographie en microscopie électronique. On a construit un nouveau microscope électronique permettant de les enregistrer simultanément sur des films de cinéma. On donne le principe du fonctionnement et le résultat d'expériences réalisées à partir de l'échantillon de 50/50 Al/Cu (en poids), obtenu par évaporation et chauffé à l'intérieur de l'appareil.

Le microscope électronique moderne que nous utilisons est muni, à l'intérieur de l'instrument, d'une chambre cinématographique permettant de photographier une transformation physique ou chimique dans l'échantillon étudié. La transformation peut être obtenue par traction, chauffage, refroidissement, etc. Elle est observée de manière continue. Le pouvoir séparateur est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms.

D'autre part, la technique d'amincissement de l'échantillon nous permet d'observer directement sa structure interne de façon beaucoup plus précise que par la méthode de l'empreinte; elle fournit en outre des renseignements plus nombreux.

Cependant, quand on utilise la cinématographie en microscopie électronique, pour l'étude d'un échantillon aminci, on ne pouvait pas, jusqu'à présent, observer à la fois le diagramme et l'image, correspondant à chaque étape de transformation. Nous avons mis au point un nouveau procédé qui permet de faire disparaître cet inconvénient.

Pour cela, nous avons construit un nouveau microscope électronique, dans lequel on obtient l'enregistrement simultané de l'image et du diagramme. La figure 1 montre schématiquement ce microscope. Le principe du fonctionnement est le réglage du courant de la lentille intermédiaire à chaque pose sur film ordinaire de cinéma, afin que l'image et le diagramme soient enregistrés sur ce film.

Le montage du microscope électronique est celui qu'on trouve habituellement dans le microscope JEM-5, et les figures 1 *b* et 1 *c* montrent les trajets des électrons correspondant respectivement à l'image et au diagramme de microdiffraction. Le courant de la lentille intermédiaire 1 est alimenté au moyen de la source 13, à travers les régulateurs 22 et 23 et les commutateurs 14 et 15. Ces derniers sont actionnés par la came 16 qui est reliée mécaniquement à la manivelle 8 par les engrenages 17 et 18 (rapport de nombre de dents de 2 : 1). Ce mécanisme permet de répéter successivement l'ouverture et la fermeture des commutateurs à chaque pose sur le film.

On obtient à partir d'un échantillon 19, mis à l'intérieur du microscope électronique, son image agrandie sur l'écran fluorescent 3, comme le montre la figure 1. Le courant de la lentille intermédiaire 1 est réglé de façon que l'image agrandie de l'échantillon 20 soit formée sur l'écran, le

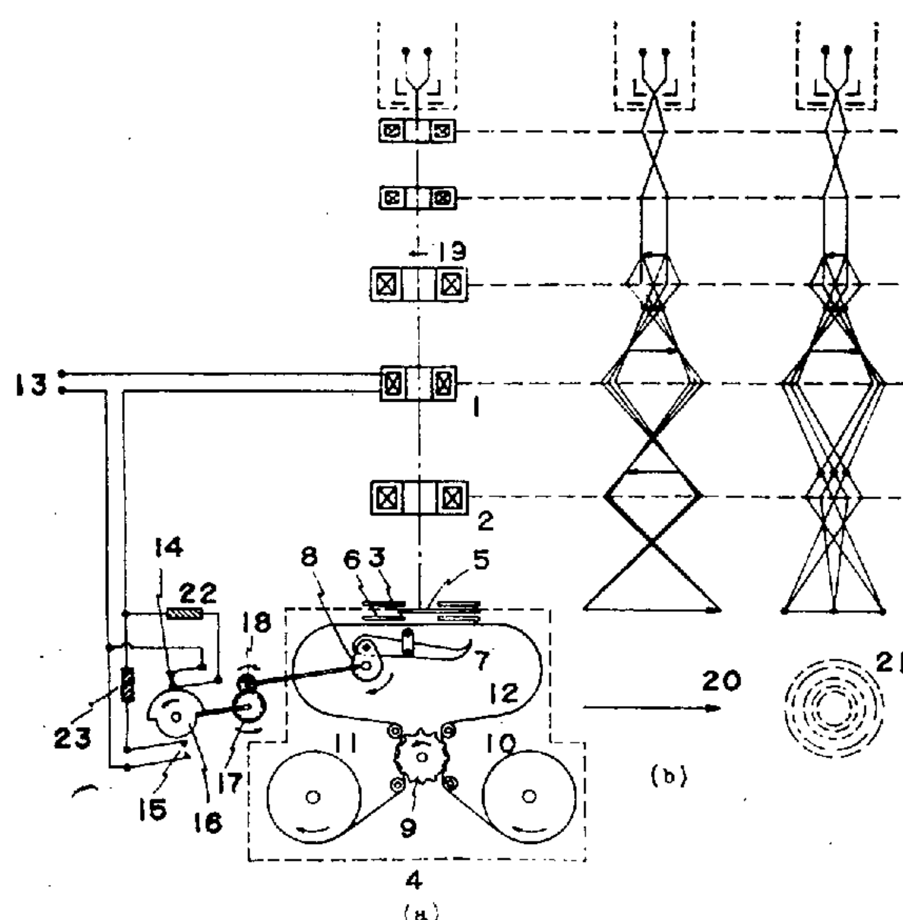
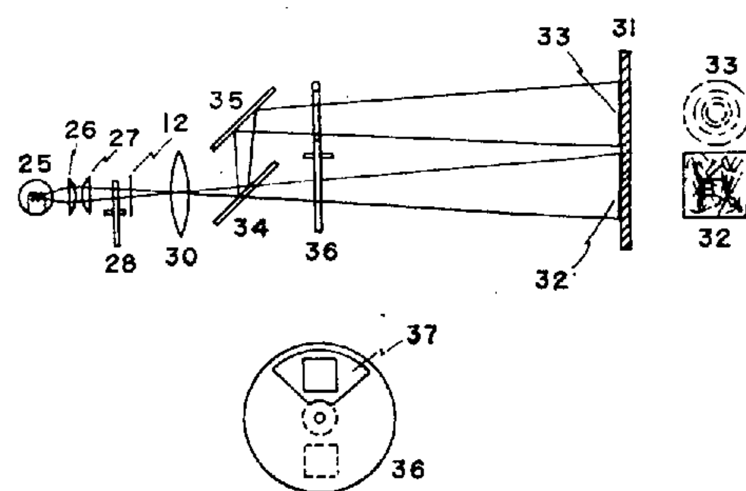


Fig. 1.



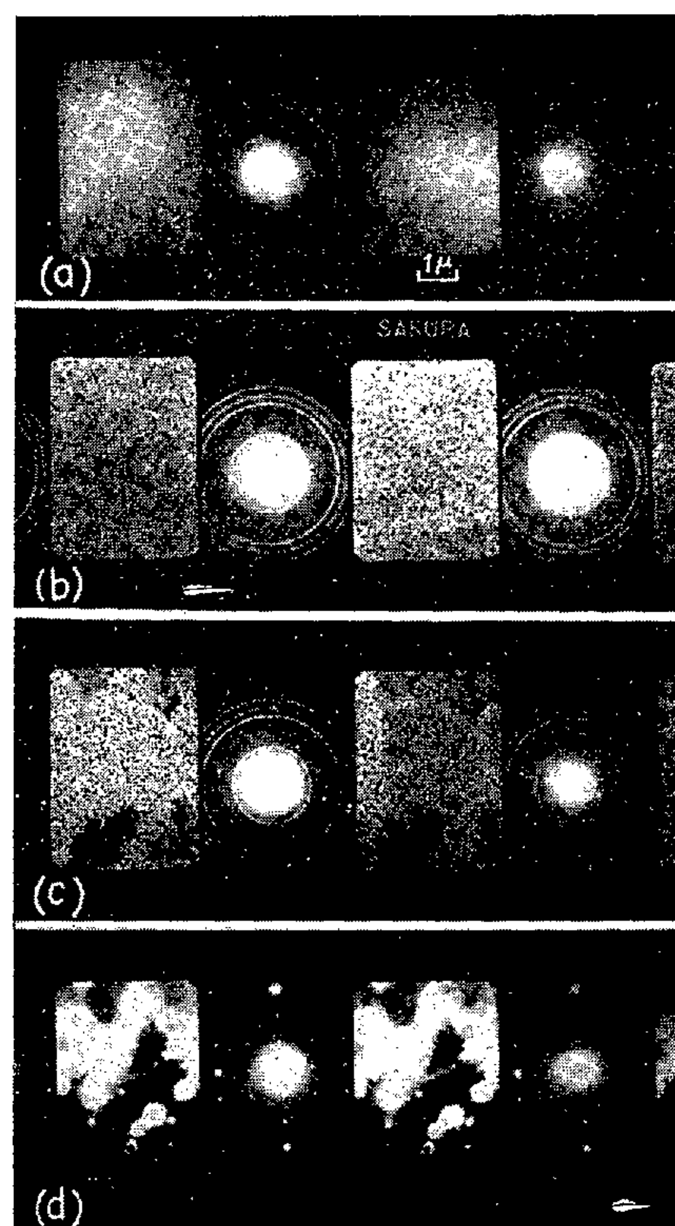


Fig. 3. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du microscope électronique.

Fig. 2. — Transformation de phases par chauffage du film évaporé de l'alliage 50/50 Al/Cu (en poids).
a. État initial; *b.* Phase $CuAl_2$; *c.* Phases $CuAl_2$ + CuAl; *d.* Phase Cu_9Al_4 monocristalline.

Fig. 3. — Schéma du projecteur.

commutateur 14 étant fermé. La came 16 est tournée ensuite d'un demi-tour, ce qui a pour effet d'ouvrir le commutateur 14 et de fermer celui qui est représenté en 15. Le courant de la lentille intermédiaire est alors réglé afin que le diagramme de microdiffraction 21 soit formé sur l'écran fluorescent 3. Toutes ces opérations sont effectuées automatiquement au cours de la marche de l'appareil cinématographique 4. L'image et le

diagramme sont ainsi enregistrés successivement sur le film. La perturbation transitoire de l'image due à l'ouverture et à la fermeture rapides est éliminée par l'obturateur 5.

La figure 2 montre un exemple d'enregistrement ainsi obtenu. L'échantillon est un film obtenu par évaporation de l'alliage 50 % Al/50 % Cu (en poids). La transformation, due au chauffage de ce film à l'intérieur du microscope électronique, est enregistrée : les images et les diagrammes correspondant à la transformation de phases $CuAl_2 \rightarrow CuAl \rightarrow Cu_9Al_4$, ... [1] sont observés sur l'écran en utilisant un dispositif particulier, qui les projette séparément.

La figure 3 montre schématiquement ce projecteur. Les rayons de la lampe 25 sont focalisés sur la lentille du projecteur 30 par les condenseurs 26 et 27. On met un obturateur 28 entre le condenseur 27 et le projecteur 30; cet obturateur est synchronisé avec le déroulement du film. Les miroirs 34 et 35 et un autre obturateur sont disposés pour séparer l'image et le diagramme enregistrés sur le film. Le miroir 34 est semi-transparent, tandis que le miroir 35 est argenté d'un seul côté; tous les deux sont inclinés par rapport à l'axe optique. Le premier laisse traverser une partie du faisceau direct, et en réfléchit une seconde partie dans le sens normal à l'axe optique. Ces rayons sont réfléchis une seconde fois par le miroir 35 et projetés sur l'écrân 31. L'obturateur 36 est muni d'une fenêtre permettant d'effectuer cette opération en faisant traverser successivement, pendant la marche du film, les rayons directs et les rayons réfléchis. On obtient ainsi sur l'écran, simultanément et côte à côte, l'image et le diagramme correspondant à chaque étape de la transformation.

Au lieu de cinématographier, il est aussi possible de projeter l'image et le diagramme sur l'écran fluorescent, en inclinant la lentille intermédiaire par rapport au faisceau d'électrons du microscope électronique.

On peut donc de cette manière suivre le phénomène physique ou chimique de façon précise, jusqu'à l'état monocristallin, comme on le voit dans la figure 2. Des indications plus détaillées seront données dans d'autres Mémoires. Il apparaît toutefois, dès maintenant, que cet appareil est riche de possibilités pour l'étude de la cinétique de la transformation de phases dans divers domaines cristallographiques.

(1) N. TAKAHASHI et CH. FERT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1664; N. TAKAHASHI et K. MIHAMA, *Comptes rendus Colloque International du C. N. R. S.*, n° 58, Toulouse, 1955, p. 109.

THÉORIE DES PLASMAS. — *Neutralisation d'un faisceau d'ions par injection d'électrons. Solutions indépendantes du temps.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

La réalisation d'un faisceau d'ions, neutralisé par injection d'électrons, est susceptible d'un grand nombre d'applications pratiques extrêmement intéressantes : propulsion des fusées, injection dans une bouteille magnétique — en vue de la fusion thermonucléaire —, accélérateurs à plasma, etc. Expérimentalement, l'obtention d'un faisceau mélangé stable, à grande intensité, offre de très grosses difficultés (1), d'où l'intérêt qui s'attache à l'étude théorique du problème. On développe ici un modèle plus perfectionné que ceux qui ont été envisagés jusqu'à présent (2). En outre, dans une prochaine Note, on recherchera les solutions dépendant du temps.

Des ions, provenant d'une source S (*fig.* 1), sont accélérés par une grille G; ils forment au-delà, un faisceau qu'on suppose homogène (densité n_i), et possédant un spectre de vitesses $\vec{w}_i$, dans les trois dimensions, maxwellien (température T_i) autour d'une vitesse moyenne $\vec{v}_i = \langle \vec{w}_i \rangle$, parallèle à Oz.

On se propose d'étudier la possibilité de neutraliser un tel faisceau par injection longitudinale d'électrons, issus d'une cathode K et accélérés entre K et G.

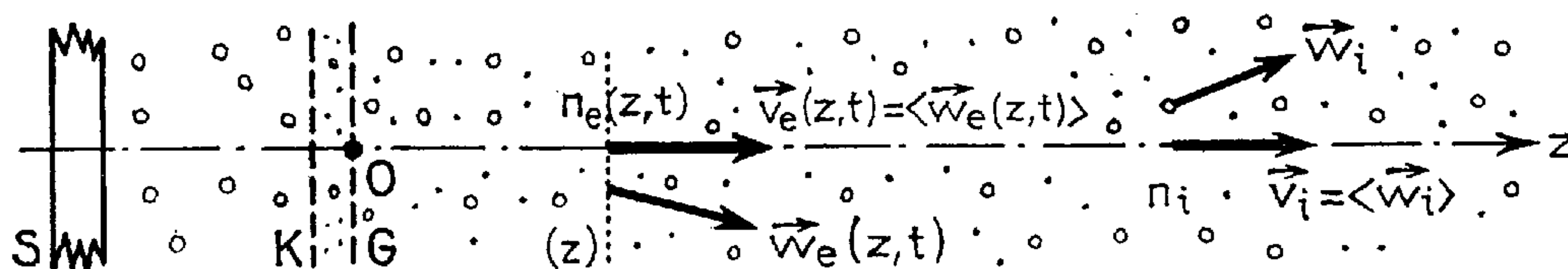


Fig. 1.

On suppose que le faisceau mélangé est de révolution autour de Oz ($\partial/\partial\theta = 0$) et indéfini ($\partial/\partial r = 0$) : les grandeurs physiques introduites ne dépendront que de la cote z et, éventuellement du temps t. La mobilité des ions étant beaucoup plus petite que celle des électrons, on admet que le faisceau d'ions conserve, après le début du mélange ($t > 0$) ses caractéristiques antérieures (n_i, v_i, T_i). Les électrons possèdent, dans le faisceau mélangé, une densité $n_e(z, t)$ et un spectre de vitesses $\vec{w}_e$, dans les trois dimensions, qu'on suppose maxwellien (température T_e) autour d'une vitesse moyenne $\vec{v}_e(z, t) = \langle \vec{w}_e(z, t) \rangle$, parallèle à Oz. (Le temps d'équipartition de l'énergie entre électrons et ions, est beaucoup plus long que le temps de relaxation en vitesse : T_e et T_i sont considérés comme constants.)

Les données sont n_i, v_i, T_i; T_e, $n_e(0, t)$ (lié au chauffage de K), et la densité de courant totale au niveau de l'injection ($z = 0$) :

$j_0(t) = e[n_i v_i - n_e(0, t) v_e(0, t)]$ (lié à la d. d. p. K-G). Les inconnues sont $n_e(z, t)$ et $v_e(z, t)$.

Pour pouvoir tenir compte des collisions électrons-ions, on utilise l'équation de Fokker-Planck (ν désignera la fréquence des collisions électrons-ions calculée en [3] pour des gaz d'électrons et d'ions à des températures différentes). Couplée aux équations de Maxwell, celle-ci fournit un système d'équations aux dérivées partielles qu'on linéarise; la neutralisation idéale correspondrait à $n_e(z, t) - n_i \equiv 0$, mais dans les applications pratiques, une neutralisation approchée : $u(z, t) \equiv n_e(z, t)/n_i - 1 \ll 1$ suffit : on traitera comme perturbation $u(z, t)$ ainsi que $v_e(z, t)/v_i - 1$ et les données $u_0(t) = u(0, t)$ et $i_0(t) = j_0(t)/n_i e v_i$. Dans cette Note, on s'intéresse seulement aux solutions $u(z)$ indépendantes du temps. Celles-ci n'existent que si $j_0(t)$ est non seulement constant, mais nul : $j_0(t) \equiv j_0 = 0$.

Si, de plus, $u_0(t) \equiv u_0 = 0$ (les densités électronique et ionique sont égales, au niveau de l'injection), on a $u(z) \equiv 0$: il y a neutralisation idéale.

Si $u_0 \neq 0$, deux cas se présentent, selon la valeur du rapport $\alpha = \sigma_e/v_i$ ($\sigma_e = [kT_e/m_e]^{1/2}$: écart-type de la distribution des vitesses électroniques).

1° $\alpha < 1 - (\nu/2\omega_p)$ ($\omega_p = [n_i e^2/\varepsilon_0 m_e]^{1/2}$: pulsation plasma; on a toujours $\nu \ll \omega_p$) : $u(z)$ est une fonction sinusoïdale amortie : il y a neutralisation approchée. La pseudopériode (spatiale) est

$$\lambda = 2\pi \frac{v_i}{\omega_p} \sqrt{1 - \alpha^2},$$

la distance d'amortissement $[u(l/2\pi) = u_0/e]$:

$$l = \frac{4\pi v_i}{\nu}(1 - \alpha^2).$$

Pour un faisceau mélangé ayant les caractéristiques suivantes :

$n_i = 10^{14} m^{-3}$, $T_i = 230\,000°K$ (20 eV), $T_e = 1500°K$ ($\omega_p = 565$ MHz, $\nu = 61$ kHz),

on a, pour des protons de 50 keV : $\lambda = 3,4$ cm, $l = 480$ m; pour des protons de 0,12 keV $[\alpha = 1 - (\nu/2\omega_p) \simeq 1]$: $\lambda = 0,36$ mm, $l = 6,9$cm.

2° $\alpha > 1 + (\nu/2\omega_p)$: $u(z)$ croît indéfiniment avec z : il y a séparation de charge. La distance caractéristique $[u(L/2\pi) = eu_0]$ est $L = (2\pi v_i/\omega_p)\sqrt{\alpha^2 - 1}$. Pour un faisceau d'ions césium, de densité $n_i = 10^{17}$ m^{-3}, accélérés à 1 keV ($v_i = 4.10^4$ m/s) (faisceau typique d'un engin à propulsion ionique),

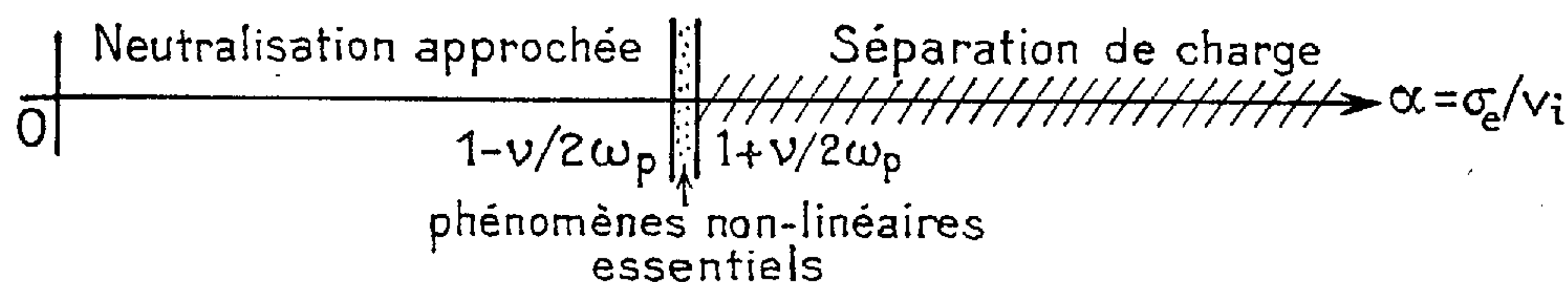


Fig. 2.

on a (avec encore $T_e = 1500^\circ K$) $\alpha = 3{,}8$ et $L = 52\ \mu$: la séparation de charge se produit avec une extrême rapidité.

3° $1 - (\nu/2\omega_p) < \alpha < 1 + (\nu/2\omega_p)$: dans cette bande (en α) très étroite, le rôle essentiel est joué par les phénomènes non linéaires.

Dans les problèmes de propulsion ionique, on est toujours dans le cas $\alpha < 1$. On est donc amené, pour les applications dans ce domaine en particulier, à rechercher et à étudier les solutions générales $u(z, t)$ dépendant du temps, pour voir, si, dans certaines conditions elles correspondent à une neutralisation approchée. Ceci fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) R. N. SEITZ, R. D. SHELTON et E. STUHLINGER, *A. R. S. Electrostatic Propulsion Conference*, Monterey, 1960.

(2) RAMO-WOOLDRIDGE STAFF, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 48, n° 4, 1960.

(3) J. M. DOLIQUE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1163.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Premiers résultats obtenus avec une source d'ions hydrogène négatifs utilisant l'échange de charge sur du gaz.* Note (*) de M. **Alain de Chateau-Thierry**, transmise par M. Francis Perrin.

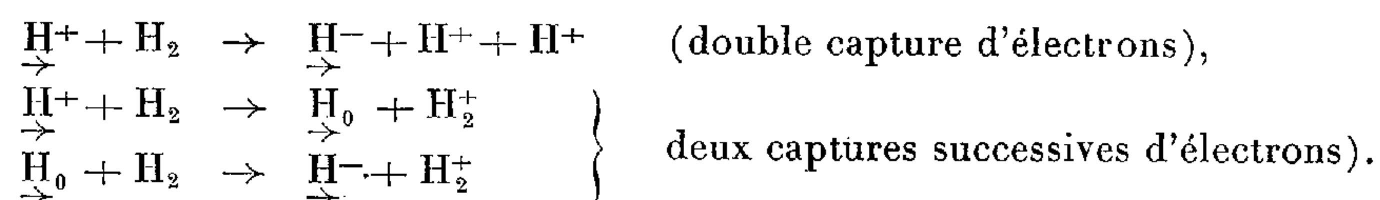
On décrit une source d'ions H^-, utilisant l'échange de charge d'ions hydrogène positifs sur un gaz (hydrogène ou argon). Ce montage permet d'obtenir $3\,\mu A$ d'ions H^-, le rendement de l'échange étant, dans les meilleures conditions, de l'ordre de 3 %.

1. Le principe de la source que nous avons réalisée est le suivant [1] : un faisceau d'ions hydrogène positifs, dont l'énergie est de l'ordre de plusieurs kilovolts, entre en collision avec une cible constituée par un gaz « donneur d'électrons » d'épaisseur suffisante. L'épaisseur est notée en nombre d'atomes par centimètre carré de section de gaz traversé; cette notation commode est reliée à la pression et à la longueur par

$$e = 3{,}3.10^{13}(p.l) \quad \text{(gaz monoatomique)},$$
$$e = 6{,}6.10^{13}(p.l) \quad \text{(gaz diatomique;}$$

p est la pression du gaz dans la cible en microns de mercure et l sa longueur en centimètres.

Les réactions envisagées ici sont du type



$$\underrightarrow{H^+} + H_2 \rightarrow \underrightarrow{H^-} + H^+ + H^+ \quad \text{(double capture d'électrons)},$$
$$\left.\begin{array}{l} \underrightarrow{H^+} + H_2 \rightarrow \underrightarrow{H_0} + H_2^+ \\ \underrightarrow{H_0} + H_2 \rightarrow \underrightarrow{H^-} + H_2^+ \end{array}\right\} \quad \text{deux captures successives d'électrons).}$$

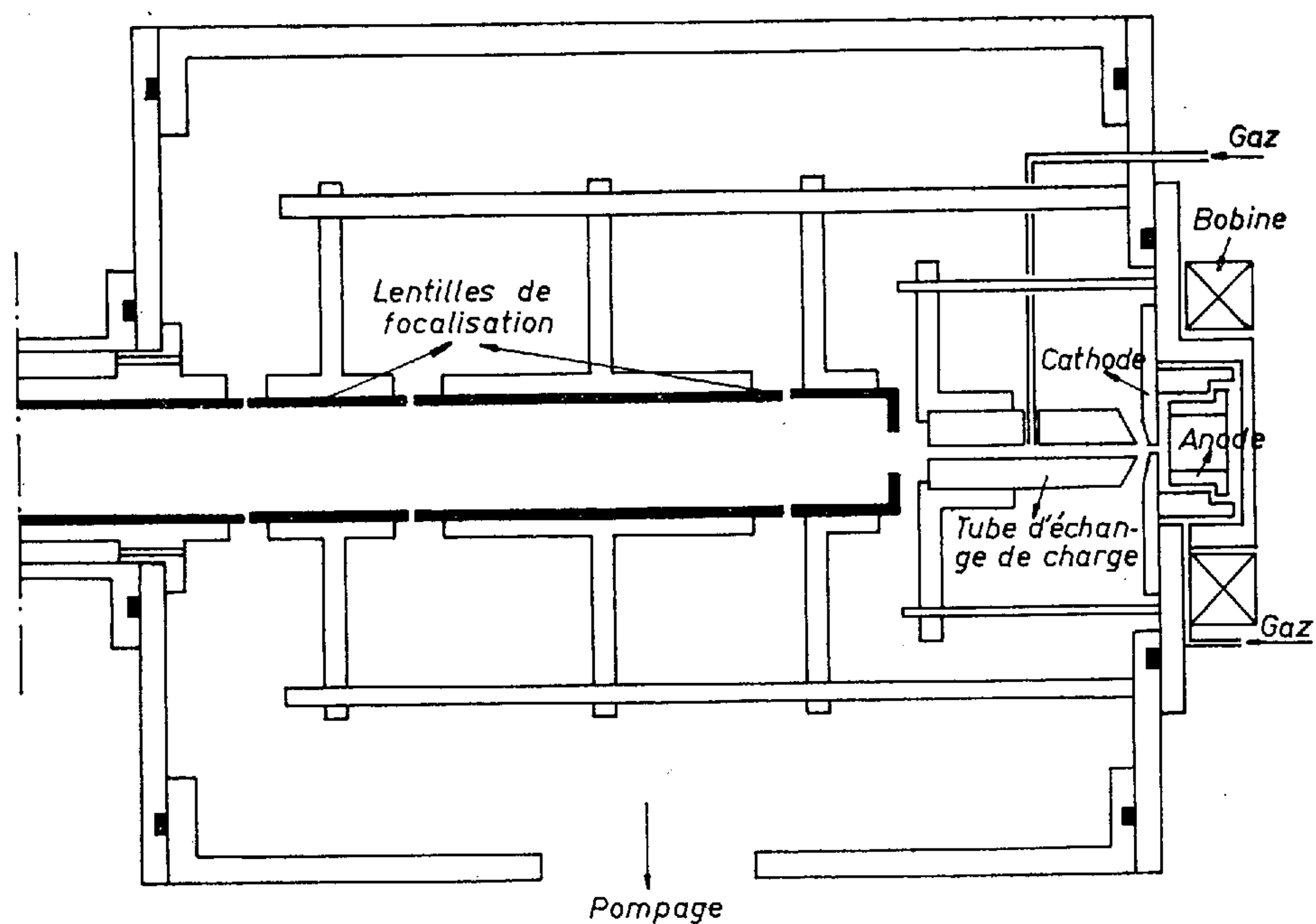
Les particules rapides sont soulignées d'une flèche. L'échange de charge se fait sans transfert de quantité de mouvement.

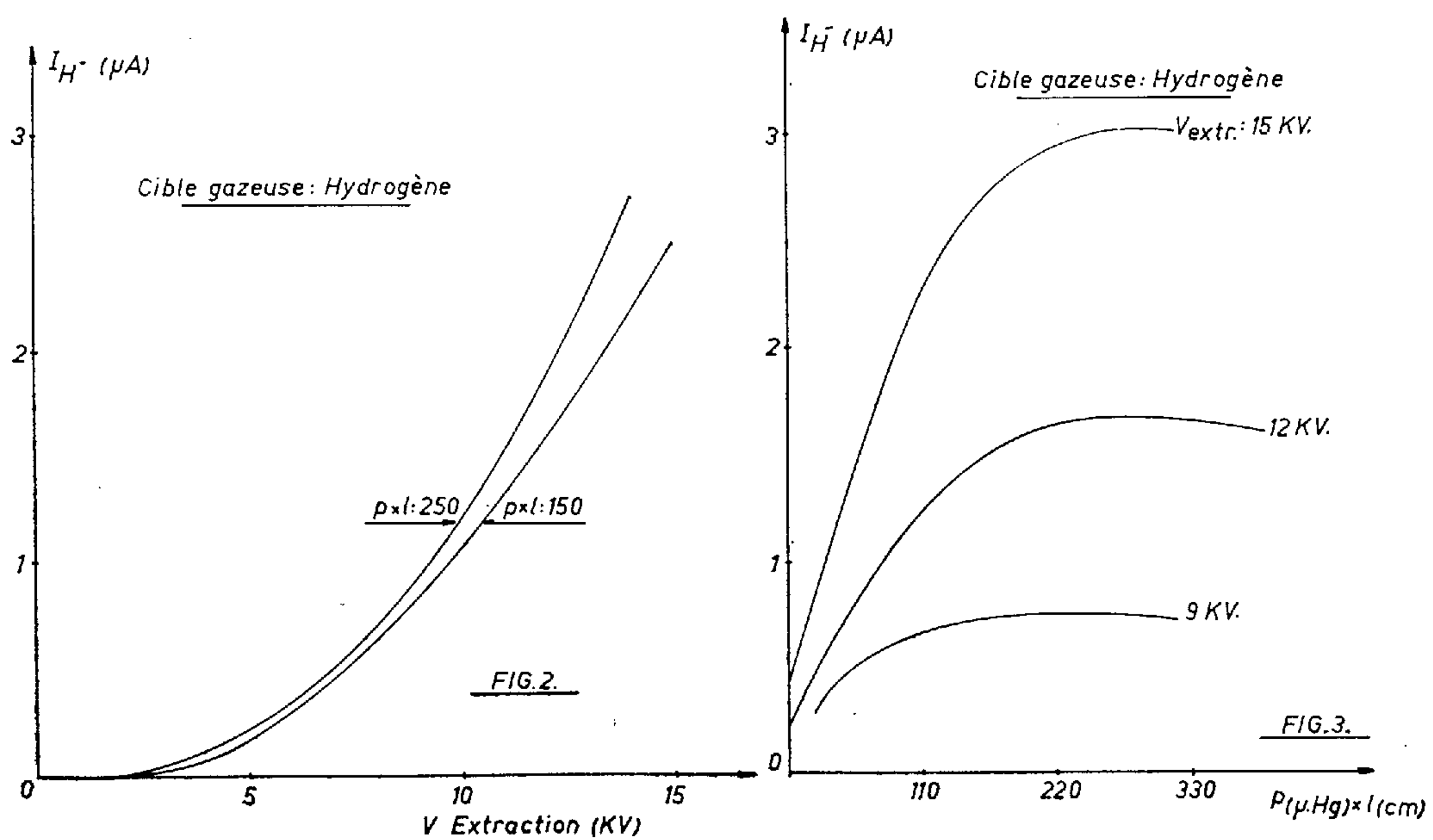
Les équations théoriques [2] permettent de fixer les valeurs des paramètres qu'on doit utiliser pour obtenir le meilleur rendement en ions négatifs.

2. La source d'ions positifs est du type Penning à cathodes froides : deux plaques d'acier mises à la masse en constituent les cathodes. L'anode est un cylindre de 20 mm de diamètre, et 28 mm de long, également en acier porté à une tension voisine de 700 V. Le champ magnétique axial est fourni par une bobine sans fer de 1845 spires. L'induction maximale ainsi obtenue est de $6{,}5.10^{-2}\ \text{Wb/m}^2$, mais $3{,}5.10^{-2}\ \text{Wb/m}^2$ sont suffisants pour obtenir un bon fonctionnement de la décharge.

La pression d'hydrogène dans cette source est 2.10^{-2} mm Hg. Le courant de décharge dans ces conditions est de l'ordre de 30 mA. Les ions positifs, extraits du plasma par un trou de 2 mm de diamètre, sont accélérés par une tension pouvant atteindre 15 kV, appliquée sur l'électrode d'échange de charge. Celle-ci est un cylindre en acier inoxydable de 8 cm de long, percé suivant l'axe d'un canal capillaire de 3 mm de diamètre. Le gaz

est introduit au milieu du canal. La face supérieure de cette électrode est à 6 mm de la cathode inférieure de la source de Penning.





Le système de focalisation qui suit l'électrode d'échange est formé de deux lentilles électrostatiques : une lentille à deux cylindres coaxiaux, suivie d'une lentille symétrique à trois électrodes.

Ce dispositif agit comme miroir pour les ions positifs sortant de l'électrode d'échange, mais il accélère les électrons qu'on piège à l'aide d'un aimant permanent donnant une induction de 5.10^{-2} Wb/m^2, qui dévie faiblement les H^-, mais « enroule » les trajectoires des électrons autour de ses lignes de force. La figure 1 donne un schéma de l'ensemble du montage.

3. La source de Penning produisant une forte proportion d'ions moléculaires H_2^+ et H_3^+, ces ions commencent par être dissociés en particules atomiques d'énergie deux et trois fois plus faible avant de subir l'échange de charge : cette dissociation n'introduit qu'une faible diffusion [3]. La courbe de la figure 2 donne le courant d'ions négatifs recueilli sur la cible, en fonction de l'énergie des ions positifs incidents, le gaz d'échange étant de l'hydrogène. Pour une tension d'extraction $V_e = 15$ kV, le courant recueilli correspond à un rendement de l'ordre de 3 %, valeur supérieure à celle qu'on espère obtenir à partir d'un faisceau de protons purs, et qui est due à la forte proportion d'ions incidents moléculaires.

On retrouve cette influence sur la courbe de la figure 3. Les valeurs de $p.l$ qui correspondent au maximum sont environ deux fois plus fortes que celle qu'on obtiendrait à partir d'un faisceau de protons. Nous avons également utilisé un échange de charge sur l'argon; les résultats sont comparables.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) J. A. WEINMAN et J. R. CAMERON, *Rev. Scient. Inst.*, 27, 1956, p. 288.

(2) S. K. ALLISON, *Rev. Mod. Phys.*, 1958, p. 1137.

(3) S. F. PHILP, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1592.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Excitations d'ondes acoustiques par interaction entre les particules chargées et les molécules neutres dans un tube à décharge.* Note (*) de MM. **Jacques Briand, Jean-Loup Delcroix** et Mlle **Maria-Luiza Fânzeres de Castro Fernandes**, présentée par M. Francis Perrin.

Description d'une expérience d'excitation d'ondes acoustiques par interaction électron-molécule dans un tube à décharge. Si dans un gaz faiblement ionisé on applique un champ électrique, le mouvement des électrons et des ions sous l'effet de ce champ est freiné essentiellement par les collisions de ces particules avec les molécules neutres du gaz : on peut donc s'attendre à ce que cet échange de quantités de mouvements engendre finalement des ondes acoustiques.

Le but de la présente Note est de résumer un travail expérimental que nous avons effectué. Nous avons construit un tube à décharge ayant la disposition représentée sur la figure 1, dans laquelle T est une enceinte de verre cylindrique formant tuyau acoustique, V la canalisation de pompage, P une région où le gaz est ionisé, G_1 et G_2 deux électrodes en forme de grille étoilée, B une bobine de quelques spires parcourues par un courant de haute fréquence, et M un microphone électrodynamique de très grande sensibilité.

L'expérience se conduit de la façon suivante :

On applique aux bornes de la bobine B une tension haute fréquence suffisamment forte pour amorcer une décharge dans la région P; si la tension est assez faible, la région ionisée est limitée entre les grilles G_1, G_2 et déborde légèrement l'espace délimité par celles-ci.

Entre les électrodes G_1, G_2, on applique une tension alternative de basse fréquence; le champ électrique entre les deux grilles déplace les électrons et les ions en sens inverse. On pourrait donc craindre que le transfert de quantités de mouvements aux molécules neutres du gaz soit faible ou quasi nul, l'effet des électrons et des ions se compensant partiellement ou totalement.

En fait, on observe un signal acoustique (variation de la pression au niveau du microphone, à la même fréquence que le signal appliqué entre les grilles G_1, G_2). On pourrait craindre que ce signal soit un effet parasite (couplage du circuit du microphone avec le circuit excitateur, ou un quelconque effet de transfert des charges électriques de la région ionisée vers le microphone.

Pour écarter ces hypothèses, nous avons fait un certain nombre d'expériences :

— Découplage aussi bon que possible entre le circuit d'excitation et le circuit de réception.

— Application d'un champ magnétique intense entre le circuit d'excitation et le circuit de réception.

Ces expériences semblaient confirmer l'existence du phénomène prédit : même avec un très bon découplage, il reste un signal sur le microphone; l'action du champ magnétique est d'autre part nulle, ce qui semble écarter l'hypothèse d'un transfert de charges électriques le long du tube.

Mais la raison essentielle qui permet d'affirmer que le phénomène est bien un phénomène d'excitation d'ondes acoustiques est la mise en évidence de divers modes de résonances acoustiques du tuyau sonore, constitué par l'ensemble du tube; en faisant varier la fréquence du signal basse fréquence excitateur, on observe plusieurs résonances correspondant à divers modes correspondant au fondamental et aux premiers partiels du tuyau sonore.

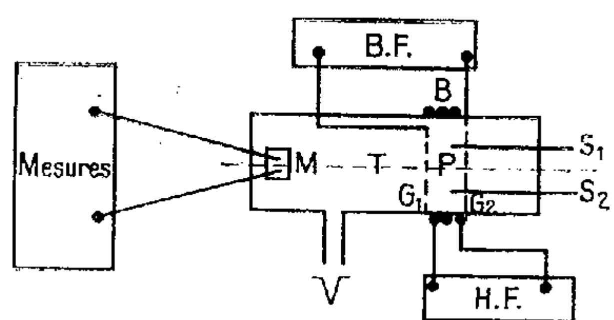


Fig. 1.

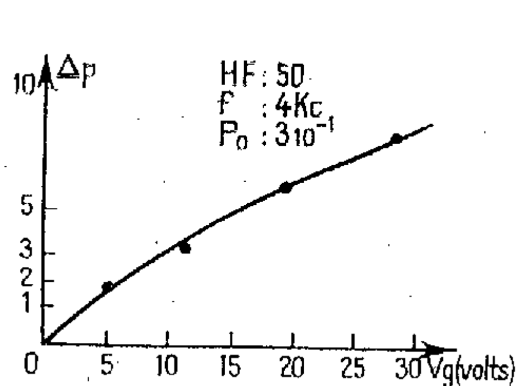


Fig. 2.

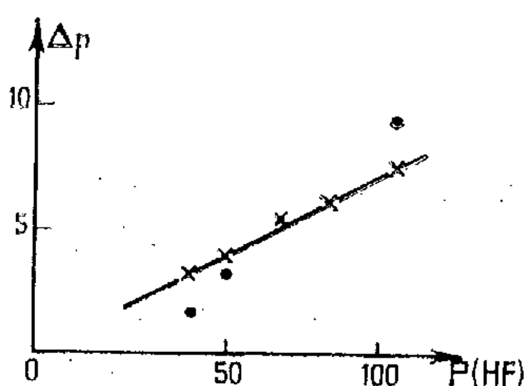


Fig. 3.

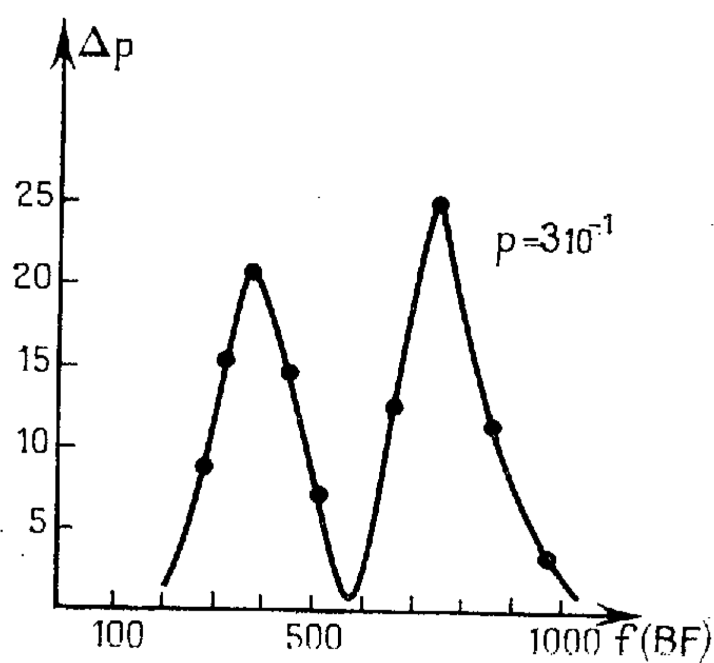


Fig. 4.

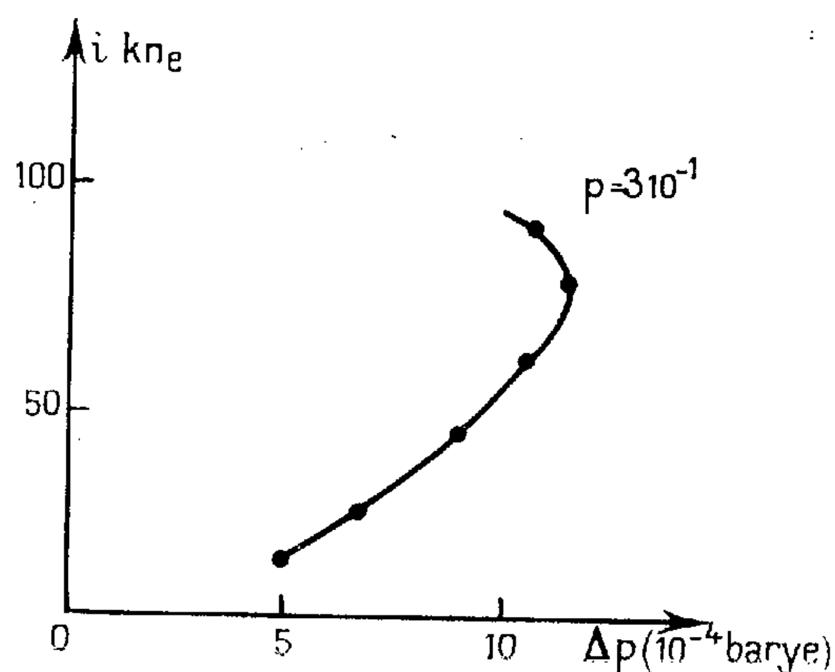


Fig. 5.

Les résultats bruts d'une expérience typique sont représentés sur les figures 2, 3 et 4.

La figure 2 représente les variations de la pression sonore en fonction de la différence de potentiel efficace V g_1 appliqué entre les électrodes G_1 et G_2.

La figure 3 représente les variations de la pression sonore en fonction de l'intensité du champ haute fréquence créant la décharge. Il est à noter qu'en fait, la grandeur portée en abscisse n'est qu'un repérage de cette intensité. Nous n'avons pas fait de mesures du champ haute fréquence.

La figure 4 représente les variations de la pression sonore obtenues en faisant varier la fréquence du signal d'excitation tout en laissant sa valeur

efficace constante ; sur chacune de ces courbes δ; nous avons indiqué la pression qui régnait dans le tube au moment de l'expérience, c'est-à-dire $p = 3.10^{-4}$ mm Hg.

Si l'on admet que la première résonance observée est le fondamental du tuyau sonore, on peut écrire :

$$V = \frac{\omega L}{\pi}, \tag{1}$$

où L est la longueur du tuyau sonore : 0,5 m et f est la fréquence de résonance : 350.

On trouve comme valeur de la vitesse du son

$$V = 350 \text{ m/s}$$

Nous avons enfin tenté d'étudier les variations du signal acoustique avec la densité des porteurs de charge dans la région P en adjoignant deux sondes S_1 et S_2 disposées comme indiqué sur la figure 1.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.

Les mesures étant toujours délicates, on peut se demander si le maximum observé sur cette figure correspond bien à un maximum d'excitation des ondes acoustiques ou à une mesure de la densité défectueuse du côté des fortes densités.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Influence du champ électrique sur la propagation des ondes dans un plasma.* Note (*) de MM. **Pierre Bertrand** et **Georges Briffod**, présentée par M. Francis Perrin.

Si dans un plasma la distribution des vitesses des particules n'est pas isotrope, il se produit un couplage entre les oscillations longitudinales, électrostatiques et électromagnétiques. Ces termes de couplage sont explicités pour un plasma soumis à l'action de champs électrique et magnétique perpendiculaires.

Dans l'étude microscopique de la propagation longitudinale ($k//B_0$) d'une onde plane $e^{i(\omega t+\vec{k}.\vec{r})}$ à l'intérieur d'un plasma lorentzien soumis à l'action de champs extérieurs $\vec{E}_0$ et $\vec{B}_0$; les équations de Maxwell imposent au champ $\vec{E}$ de l'onde les conditions

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} (1) & \{c^2k^2-\omega^2\}\,E_x = -i\dfrac{e\omega}{\varepsilon_0}\displaystyle\int v_x f_1\, d\vec{v}, \\ (2) & \{c^2k^2-\omega^2\}\,E_y = -i\dfrac{e\omega}{\varepsilon_0}\displaystyle\int v_y f_1\, d\vec{v}, \\ (3) & \omega^2 E_z = i\dfrac{e\omega}{\varepsilon_0}\displaystyle\int v_z f_1\, d\vec{v}, \\ (4) & ikE_z = \dfrac{e}{\varepsilon_0}\displaystyle\int f_1\, d\vec{v}; \end{cases}$$

où f_1 est solution de l'équation de Boltzmann linéarisée

$$(5)\qquad i\left(\omega+\vec{k}.\vec{v}\right)f_1+\frac{e}{m}\left(\vec{E}_0+\vec{v}\wedge\vec{B}_0\right).\vec{\nabla}_v f_1=-\frac{e}{m}\left(\vec{E}+\vec{v}\wedge\vec{B}\right).\vec{\nabla}_v f_0.$$

Le champ magnétique de l'onde étant lié au champ électrique par la relation $\vec{B}=-(1/\omega)\vec{k}\wedge\vec{E}$, l'étude de l'existence de l'onde se ramène à l'étude de l'existence de $\vec{E}$.

L'intégration dans l'espace des vitesses de l'équation (5) montre que les équations (3) et (4) sont identiques; nous ne garderons que l'une d'entre elles, soit (3). Si le plasma est en équilibre thermodynamique, f_0 est maxwellien et l'équation (3) ne dépend que de E_z alors que les équations (1) et (2) ne dépendent que de E_x et E_y.

Les équations (1) et (2) nous donnent l'équation de dispersion des ondes électromagnétiques

$$\omega^2=c^2k^2+\frac{\omega_p^2}{u\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega}{\omega\pm\Omega_c+kv_z}e^{-\left(\frac{v_z}{u}\right)^2}dv_z.$$

L'équation (3) donne l'équation de dispersion des ondes électrostatiques.

Si le plasma est soumis à un champ électrique extérieur, la fonction de distribution de l'état stationnaire devient anisotrope. Dans ce cas, les équations (1), (2), (3) dépendent chacune des trois grandeurs E_x, E_y, E_z. Les coefficients de E_z dans (1) et (2) et de E_x et E_y dans (3) ne sont donc plus nuls, ce qui introduit un couplage entre les deux types d'ondes.

Nous avons explicité le système dans le cas de champs extérieurs permanents uniformes et orthogonaux $(\vec{E}_0 \perp \vec{B}_0)$. De plus, nous avons supposé le champ électrique faible $(eE_0/\nu m \ll u)$ ce qui nous a conduit à prendre pour f_0 la fonction ([1])

$$f_0 = \frac{n}{\pi^{\frac{3}{2}} u^3} \{ 1 + \vec{\alpha}.\vec{v} \} e^{-\left(\frac{v}{u}\right)^2},$$

avec

$$\alpha_x = -\frac{2}{u^2} \frac{\nu}{\nu^2 + \Omega_c^2} \frac{eE_0}{m}, \qquad \alpha_y = \frac{2}{u^2} \frac{\Omega_c}{\nu^2 + \Omega_c^2} \frac{eE_0}{m}, \qquad \alpha_z = 0;$$

ν, fréquence de collision électron-molécule;
Ω_c, fréquence cyclotronique des électrons;
u, vitesse thermique des électrons.

Avec les mêmes hypothèses, le système (I) s'écrit

$$\{ c^2k^2 - \omega^2 \} E_x = -\frac{\omega_p^2}{u\sqrt{\pi}} \Big\{ -E_x \int \Phi_- [1 - \alpha_{1x} v_d]\, dv_z + iE_y \int \Phi_+ [1 + \alpha_{2x} v_d]\, dv_z + iE_z \int \Phi_+ \alpha_{3x} v_z\, dv_z \Big\},$$

$$\{ c^2k^2 - \omega^2 \} E_y = \frac{\omega_p^2}{u\sqrt{\pi}} \Big\{ iE_x \int \Phi_+ [1 - \alpha_{1y} v_d]\, dv_z + E_y \int \Phi_- [1 + \alpha_{2y} v_d]\, dv_z + E_z \int \Phi_- \alpha_{3y} v_z\, dv_z \Big\},$$

$$-\omega^2 E_z = \frac{2\omega_p^2}{u\sqrt{\pi}} \Big\{ E_x \int \Psi \alpha_x k v_z^2\, dv_z + E_y \int \Psi \alpha_y k v_z^2\, dv_z + E_z \int \Psi \frac{2\omega v_z^2}{u^2}\, dv_z \Big\};$$

$$\Phi_+ = \left\{ \frac{\omega}{\omega + \Omega_c + kv_z} + \frac{\omega}{\Omega_c - \omega - kv_z} \right\} \exp - \left[\frac{v_z}{u} \right]^2,$$

$$\Phi_- = \left\{ \frac{\omega}{\Omega_c - \omega - kv_z} - \frac{\omega}{\Omega_c + \omega + kv_z} \right\} \exp - \left[\frac{v_z}{u} \right]^2;$$

$$\alpha_{1x} = i\alpha_x \frac{\Omega_c}{\omega} \frac{kv_z}{\omega + kv_z}, \qquad \alpha_{2x} = \alpha_y \frac{kv_z}{\omega}, \qquad \alpha_{3x} = \alpha_y - \frac{2v_d}{u^2} + \alpha_x \frac{\omega + kv_z}{\Omega_c};$$

$$\alpha_{1y} = \alpha_{1x}, \qquad \alpha_{2y} = \alpha_y \frac{\Omega_c^2}{\omega} \frac{kv_z}{[\omega + kv_z]^2}, \qquad \alpha_{3y} = \alpha_y - \frac{2v_d}{u^2} + i\alpha_x \frac{\Omega_c}{\omega + kv_z};$$

$$\Psi = \frac{1}{\omega + kv_z} \exp - \left[\frac{v_z}{u} \right]^2, \qquad v_d = \frac{E_0}{B_0} \quad \text{(vitesse de dérive)}.$$

En particulier, la recherche des conditions de propagation d'une onde électromagnétique longitudinale conduit à un système de trois équations à deux inconnues qui n'admet pas de solution pour $E_0 \neq 0$.

Des considérations identiques pourraient être déduites de l'étude d'un plasma inhomogène car le calcul de l'état stationnaire pour les mêmes hypothèses conduit à une fonction de distribution anisotrope du même type.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) J. L. Delcroix, J. F. Denisse et M. Bayet, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 795; 16, 1955, p. 274; 17, 1956, p. 923 et 1005.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude des réactions produites par un faisceau d'ions moléculaires hydrogène traversant des gaz neutres.* Note (*) de M. **Joseph Guidini**, présentée par M. Francis Perrin.

Des mesures de dissociation et d'échange de charges d'ions H_2^+ traversant des gaz neutres ont été obtenues dans une gamme d'énergie comprise entre 30 et 100 keV. Le détecteur de particules utilisé se compose d'un guide de lumière dirigeant les impulsions lumineuses fournies par un cristal CsI (Tl) vers deux photomultiplicateurs connectés à un circuit de coïncidences. Nous avons vérifié que ce système permet d'augmenter le rapport signal/bruit.

1. *Introduction.* — Les réactions prenant naissance au cours du passage d'ions moléculaires H_2^+ dans des gaz neutres et les notations utilisées ont déjà été définies ([1]), ([2]). Cette Note a pour but de présenter les résultats de mesures obtenus dans un domaine d'énergie compris entre 30 et 100 keV. L'appareillage reste sensiblement le même que celui qui nous a permis de déterminer les sections efficaces de dissociation et d'échange de charges

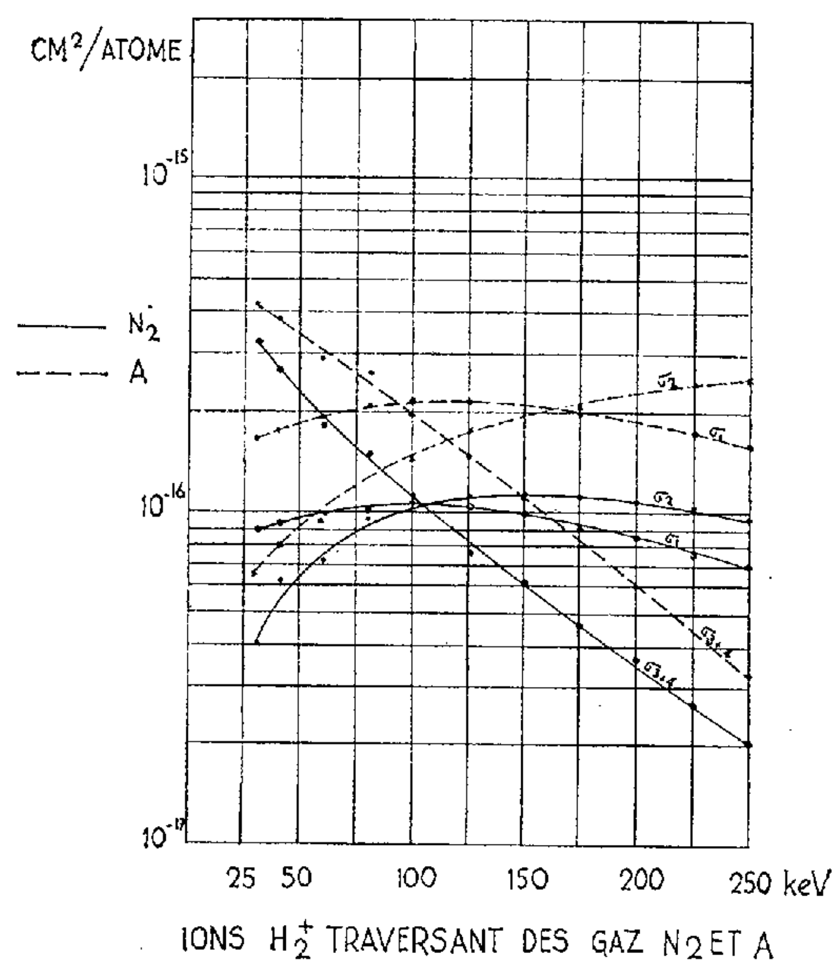


Fig. 1.

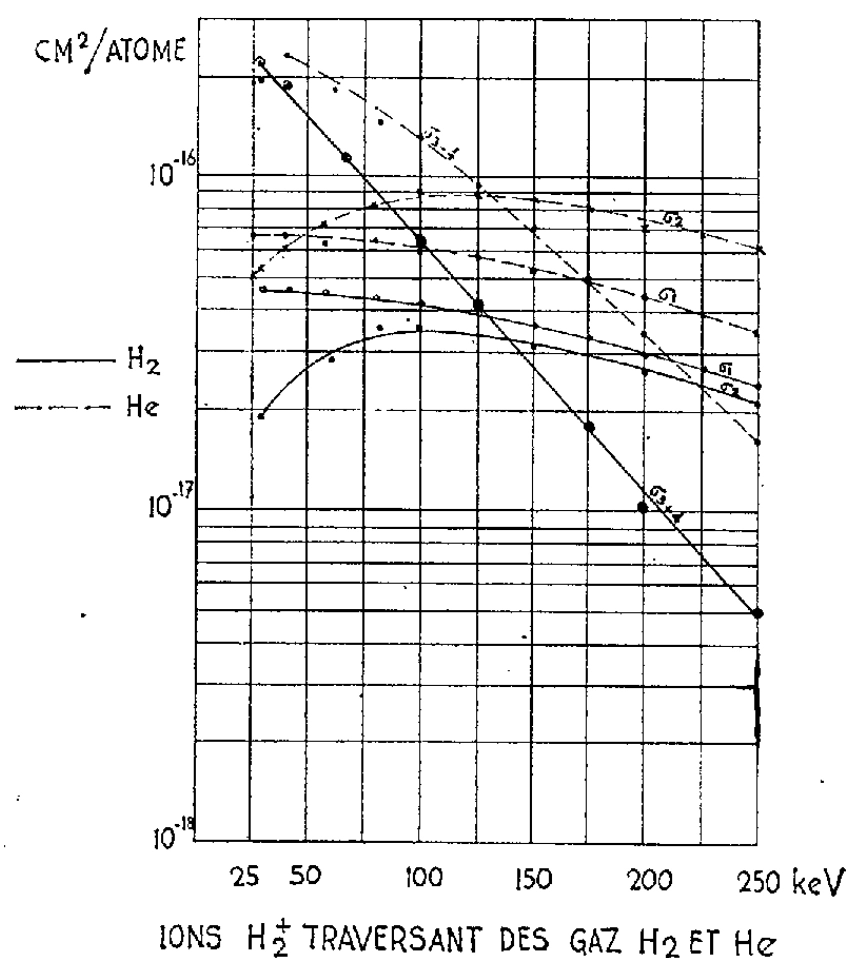


Fig. 2.

pour des énergies des ions H_2^+ comprises entre 100 et 250 keV. Le problème principal à résoudre était celui de l'augmentation du rapport signal/bruit pour les faibles énergies du faisceau incident. Le nouveau détecteur a également été utilisé à haute énergie, ce qui nous a permis de vérifier le bon accord avec nos précédentes mesures.

2. *Principe des mesures* (*voir* schéma de principe). — Le champ magnétique M_3 [*voir* ([2])] sépare les particules neutres et chargées. Les protons (H_1^+) et $(2H_1^+)$ sont envoyés sur le détecteur n° 1, les ions moléculaires non

dissociés, sur le détecteur n° 2 et les particules neutres (H_1^0), ($2H_1^0$), (H_2^0) sont reçues sur le troisième détecteur. Les indications des quatre échelles nous donnent quatre équations pour déterminer les valeurs de trois sections efficaces.

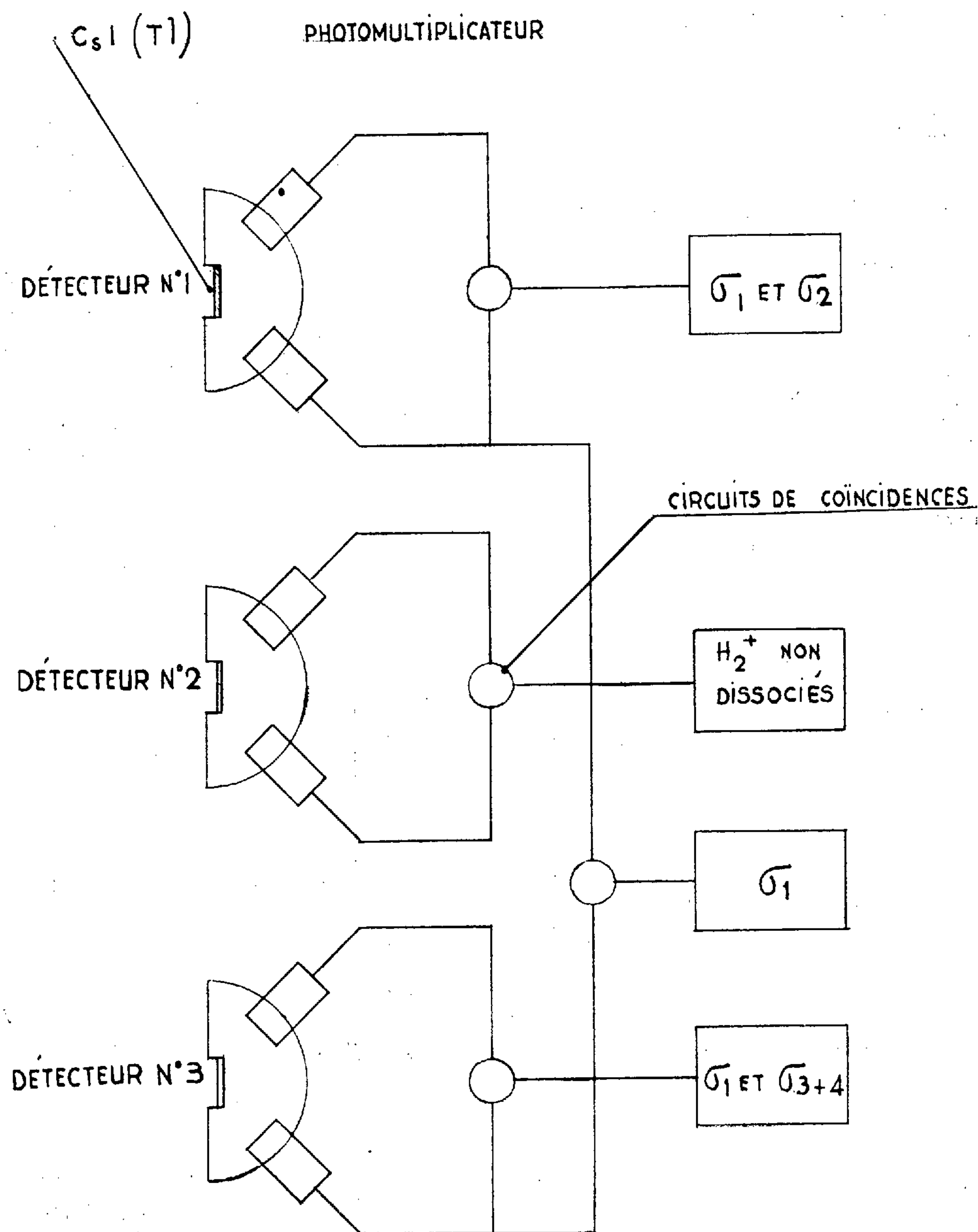


Fig. 3.

3. *Description de l'appareil de détection* (*voir* schéma de principe). — Un scintillateur constitué par un cristal de CsI (Tl) est collé sur un guide de lumière en plexiglass. Cet ensemble permet de diriger les impulsions

lumineuses fournies par le cristal sur deux photomultiplicateurs. Les faces du guide ont été soigneusement polies et argentées pour collecter le maximum de lumière. Un ensemble de comptage à coïncidence permet de totaliser le nombre d'impulsions qui arrivent en même temps sur les deux photomultiplicateurs. Le nombre d'impulsions dues au bruit de fond de chacun des photomultiplicateurs est réduit car très peu d'entre elles sont en coïncidence.

Si τ est le temps de résolution du circuit de comptage à coïncidence, n_1 et n_2 le nombre par seconde de signaux parasites donnés par chaque photomultiplicateur, le nombre d'impulsions en coïncidence est $N = n_1 n_2 \tau$, n_1 et n_2 sont de l'ordre de 3.10^3 par seconde pour des mesures à 30 keV.

En choisissant $\tau = 1\ \mu s$, on aura donc $N = 9$.

En fait dans ce montage, des bruits dus aux claquages de tension dans l'un des photomultiplicateurs se traduisent par des impulsions de lumière qui arrivent sur la photocathode de l'autre tube. Cela donne lieu à des impulsions en coïncidence. On a vérifié expérimentalement que le nombre de coups en coïncidence fortuite est environ de 20 par seconde. Le nombre de particules reçues sur chaque détecteur étant d'environ 2 000 par seconde, le rapport signal/bruit est de l'ordre de 100. L'intérêt de ce système réside dans la possibilité de détecter des impulsions dont la hauteur est inférieure aux impulsions de bruit.

4. *Résultats.* — Les courbes donnent les valeurs de σ_1, σ_2 et σ_{3+4} pour des ions H_2^+ d'énergie comprise entre 30 et 250 keV, traversant différents gaz.

On peut remarquer la forte variation de σ_{3+4} en fonction de l'énergie (variation en E^{-2} des échanges de charges). Les variations de σ_1 et σ_2 sont moins importantes. Dans le cas de l'hydrogène et pour des énergies des ions incidents supérieures à 200 keV, la variation est proportionnelle à E^{-1} conformément à la théorie de Salpeter ([3]).

Pour des énergies inférieures et pour d'autres gaz, cette relation n'est plus vérifiée. On remarque que le maximum des σ_1 (ou σ_2) est atteint pour des énergies des ions H_2^+ d'autant plus grandes que la masse atomique des atomes cibles est plus grande. Enfin, pour chaque gaz le maximum de σ_2 est obtenu pour une énergie plus grande que l'énergie correspondant au maximum de σ_1.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2496.

([2]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2848.

([3]) E. E. SALPETER, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 1295.

SPECTROSCOPIE. — *Observation de l'élargissement dissymétrique de la raie d'absorption* λ 2 537 Å *de la vapeur de mercure monobare aux faibles pressions.* Note (*) de Mlle **Denise Lagarde** et M. **Robert Lennuier**, présentée par M. Jean Lecomte.

La dissymétrie du profil spectral est décelée sur la vapeur ^{198}Hg en l'absence de gaz étranger, lorsque la pression atteint 0,1 mm Hg.

Le dispositif expérimental, permettant d'obtenir le profil des raies sur λ 2 537 Å, a été décrit dans une Note précédente (1). Dans les expériences rapportées ici, les étalons de Fabry-Pérot associés ont respectivement 2,5 et 10 cm d'épaisseur et permettent de résoudre un intervalle de 5 mK, mais la dissymétrie d'un profil peut être décelée avec une incertitude bien plus faible, de l'ordre de 0,5 mK.

La source est un tube à vapeur ^{198}Hg excitée en haute fréquence. La vapeur absorbante est contenue dans une cuve scellée à faces parallèles et se trouve en équilibre avec une goutte de ^{198}Hg condensée dans un queusot dont la température fixe la pression de la vapeur saturante. (La source et les cuves ont été fabriquées au National Bureau of Standards et nous ont été prêtées par M. Jean Terrien.)

Le domaine spectral exploré couvre ± 100 mK autour du centre de la raie; on enregistre alternativement, à mesure que se poursuit le balayage du domaine, un signal proportionnel à l'intensité spectrale $I_0(\sigma)$ en l'absence de la cuve absorbante, et un signal proportionnel à l'intensité $I(\sigma)$, lorsque celle-ci est interposée sur le faisceau incident. On construit ensuite point par point la courbe représentant la transmission de la vapeur

$$T(\sigma) = \frac{1}{\tau}\frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)},$$

où τ représente le facteur de transmission de la cuve, lorsque l'extrémité du queusot plonge dans l'air liquide et qu'on y a condensé toute la vapeur.

Le profil $I_0(\sigma)$, fourni par la source dans les conditions normales de fonctionnement, est trop étroit pour permettre de bonnes mesures lorsque la distance au centre de la raie dépasse 25 mK environ. On applique alors à la source une induction magnétique de valeur convenable, réglable au cours de l'enregistrement, et qui permet de maintenir un signal $I_0(\sigma)$ suffisant dans le domaine spectral transmis par le dispositif interférentiel.

Résultats. — Les courbes $T(\sigma)$ ont été obtenues avec une cuve de 10 mm d'épaisseur pour diverses températures du point froid entre — 13 et 96°C. Toutes les courbes correspondant à $t \leq 60°C$ sont symétriques et admettent le même axe de symétrie à 0,5 mK près, soit pour des pressions $p < 0{,}05$ mm Hg.

Pour $p > 0{,}05$ mm Hg, une dissymétrie apparaît. Le « diamètre » $C(\sigma)$, lieu des milieux des cordes parallèles à l'axe des σ et limitées par le profil $T(\sigma)$, s'écarte de l'axe de symétrie C_0 précédemment reconnu; le point de ce diamètre correspondant à $T(\sigma) = 0$ reste sur C_0; pour les

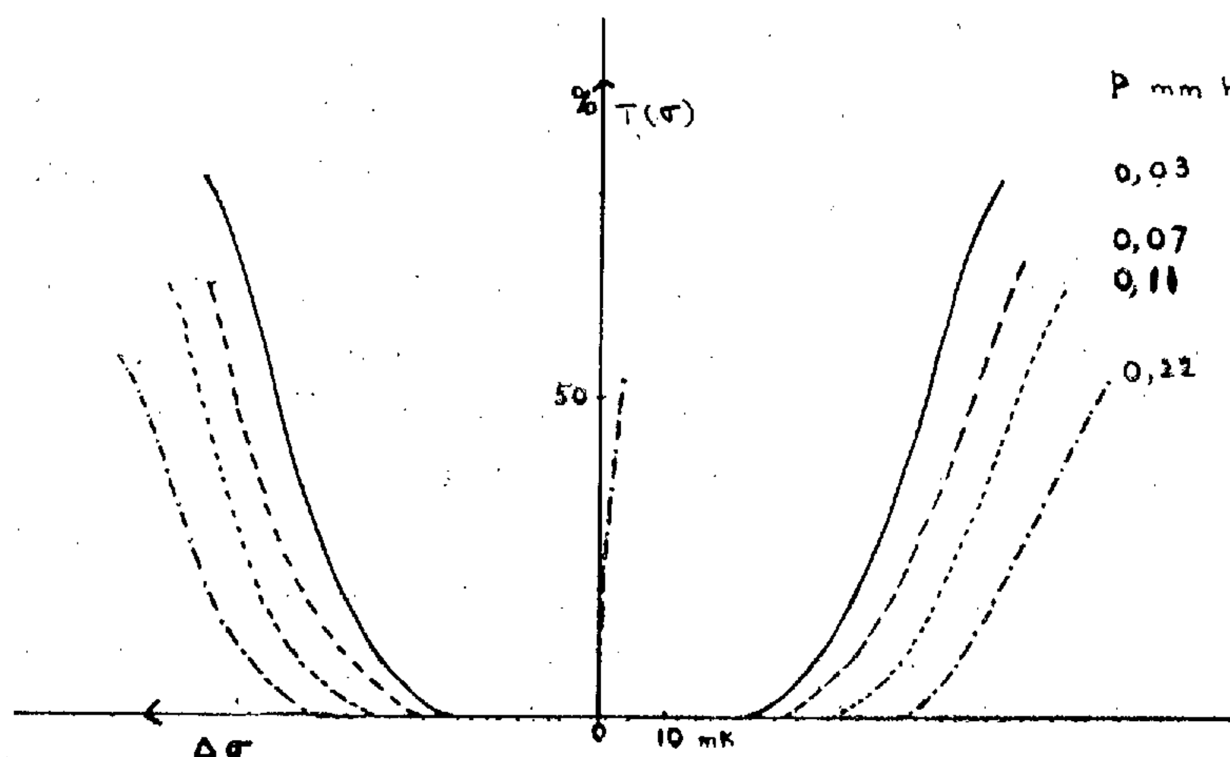


Fig. 1.

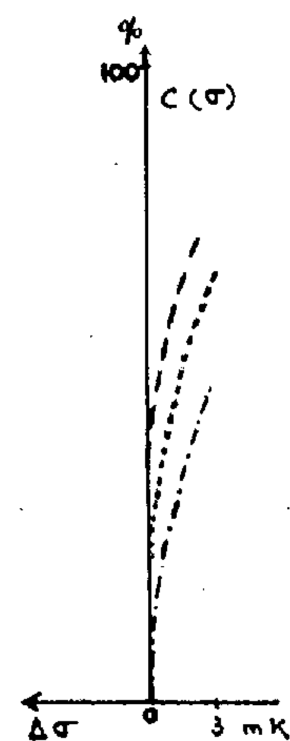


Fig. 2.

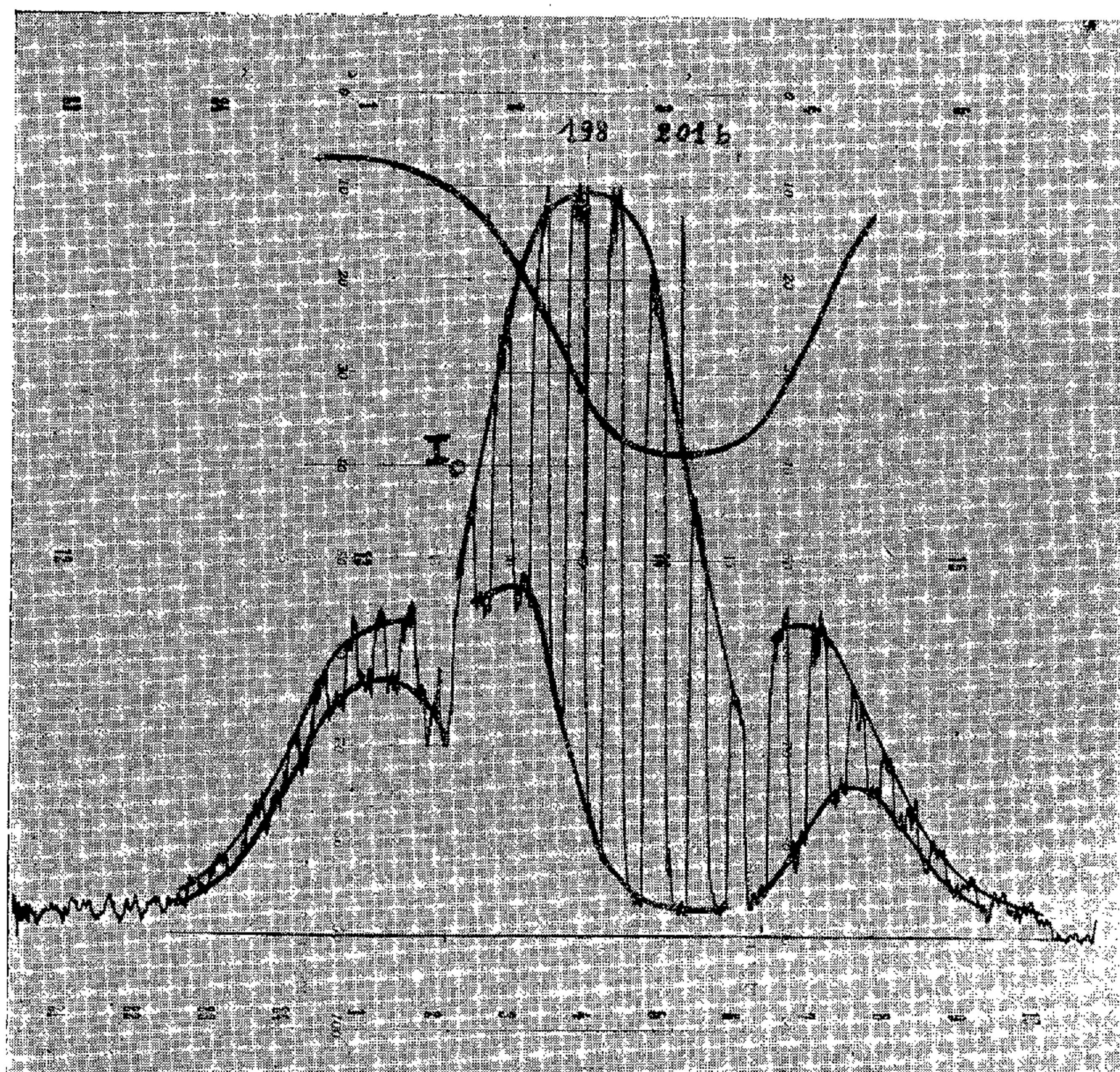


Fig. 3. — Absorption dans la vapeur ^{201}Hg autour de la composante *b*. $I_0(\sigma)$ est obtenu par une source ^{198}Hg sans induction magnétique (partie centrale) et avec induction magnétique (ailes).

valeurs croissantes de $T(\sigma)$, $C(\sigma)$ s'écarte de C_0 du côté des longueurs d'ondes croissantes. L'écart lorsque $T(\sigma) = 0,5$ atteint 3 mK, pour une pression de la cuve de 0,22 mm Hg.

La figure 1 représente quelques-unes des courbes $T(\sigma)$ obtenues, et la figure 2 les diamètres $C(\sigma)$ correspondants.

Discussion. — La réalité de la dissymétrie du profil $T(\sigma)$ pour $p > 0,05$ mm Hg a fait l'objet de contrôles soignés [utilisation de profils $I_0(\sigma)$ symétriques, mesures croisées dans les conditions $p < 0,05$ et $p > 0,05$ mm Hg].

Les traces d'isotope ^{199}Hg qui accompagnent l'isotope ^{198}Hg obtenu par irradiation de l'or par des neutrons [2] ne peuvent pas affecter la région spectrale explorée. Mais la présence éventuelle de traces d'isotope ^{201}Hg doit être envisagée, car la composante hyperfine *b* 201 se place très près de la raie ^{198}Hg et du côté des grandes longueurs d'ondes. Il convient d'abord de fixer exactement la distance des centres X 198 — *b* 201, ce que nous avons fait à partir d'une cuve contenant de la vapeur de mercure monobare ^{201}Hg (*fig.* 3). La distance des centres d'absorption X 198 — *b* 201 a été ainsi trouvée égale à $23,0 \pm 0,5$ mK, valeur nettement plus faible que celle que donnaient Schuler et Keyston [3], mais en accord avec celles obtenues récemment par divers auteurs [4], [5].

La discussion montre alors que la présence de traces de ^{201}Hg doit se manifester avec le plus de netteté lorsque la fonction $T(\sigma)$ a une valeur de l'ordre de 0,5 pour les valeurs σ qui correspondent à la région centrale de la composante *b* 201 ($\sigma = \sigma_0 - 23$ mK). Or les courbes tracées dans de telles conditions ne révèlent aucune dissymétrie. On peut en conclure que la dissymétrie relevée pour $p > 0,05$ mm Hg, entre les branches de la courbe situées à $\sigma = \sigma_0 \pm 80$ mK par exemple, ne peut pas être attribuée à la présence éventuelle de traces de ^{201}Hg dans l'échantillon. On sait que l'élargissement dû à l'amortissement naturel et aux déplacements par effet Doppler-Fizeau est symétrique. La dissymétrie observée indique l'apparition des causes d'élargissement liées aux actions mutuelles des atomes.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) R. LENNUIER et D. LAGARDE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1762.
(2) J. R. MC NALLY, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 1032.
(3) H. SCHULER et J. E. KEYSTON, *Z. Phys.*, 72, 1931, p. 423.
(4) P.-L. SAGALYN, A. C. MELISSINOS et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 375.
(5) W. G. SCHWEITZER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 692.

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE. — *Spectre d'absorption, entre* 1 650 *et* 2 600 Å, *du mercure piégé dans des matrices d'isopentane et d'argon à* 20°K. Note (*) de M. **Jean-Yves Roncin** et Mme **Nicole Damany-Astoin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié l'absorption du mercure piégé dans une matrice à basse température, dans la région spectrale où le mercure gazeux présente les raies $^3P_1$—$^1S_0$ et $^1P_1$—$^1S_0$. Les résultats rejoignent ceux obtenus avec du mercure comprimé par un gaz rare.

Divers auteurs (1), (2), (3) ont étudié la perturbation des raies ultraviolettes du mercure comprimé par un gaz étranger. Les difficultés expérimentales ont limité la densité du gaz perturbateur à 800 amagats pour 2 537 Å et 400 amagats pour 1 850 Å. La condensation brusque, à basse température, d'un mélange dilué de vapeur de mercure et d'un gaz neutre permet d'obtenir le spectre du mercure solide à l'état atomique dans un milieu perturbateur dont la densité est voisine de 1 000 amagats.

Les mesures à la température de l'azote liquide (77°K) et de l'hydrogène liquide (20°K) ont été réalisées dans le cryostat métallique déjà utilisé (4), monté devant un spectrographe à réseau concave, en incidence normale, donnant 10,8 Å/mm. Après redistillation des gaz utilisés, comme pour les études antérieures (5), on a chauffé le mercure vers 70°C dans un four en verre traversé par le gaz devant servir de matrice. Le rapport des pressions de vapeur (0,05 mm pour le mercure et 5 mm pour la matrice) nous donnait une concentration voisine de 1 %. Le four se terminait par un éjecteur en acier inoxydable de 0,25 mm de diamètre, à travers lequel on évaporait plusieurs couches superposées pendant des temps variant de 4 s à 8 mn selon la méthode déjà décrite (5).

Le tableau I donne les positions et les demi-largeurs des bandes observées.

Tableau I.

20°K	λ (Å).	ν (cm⁻¹).	$\Delta\nu_{1/2}$.	λ.	ν.	$\Delta\nu_{1/2}$.	λ.	ν.	$\Delta\nu_{1/2}$.
Hg dans iso-C_5H_{12}	2 560	39 055	1 000	2 180	45 850	1 500	1 890	52 900	3 800
Hg dans A	2 480	40 320	650	2 062	48 500	1 200	1 793	55 700	2 300

La première bande (*fig.* 1) correspond à la transition $^3P_1$ — $^1S_0$ (2 537 Å) et la troisième (*fig.* 3) à la raie de résonance $^1P_1$ — $^1S_0$ (1 850 Å) du mercure atomique. La bande intermédiaire (*fig.* 2) a une origine moins certaine; on pourrait l'attribuer à la transition interdite $^3P_2$ — $^1S_0$ (2 270 Å). Les bandes obtenues avec la matrice d'isopentane sont toujours plus larges que celles obtenues avec l'argon et présentent des épaulements vers les courtes longueurs d'onde, ce qui indique qu'elles sont le résultat de l'addition d'au moins deux bandes voisines.

Dans l'argon, à 4,2°K, Mc Carty et Robinson ont pu observer la séparation en triplet de la raie 2 537 Å ([6]). Par contre, à 20°K, la mobilité des atomes de mercure est encore importante et la structure obtenue n'est pas assez fine pour que nous observions cette séparation. Nous constatons par ailleurs une différence notable quant à la position du maximum. Mc Carty et Robinson trouvent 40 693 $\pm$ 15 cm^{-1} et nous 40 320 $\pm$ 80 cm^{-1} (tableau II). Il semble difficile d'attribuer cet écart à un effet de température car, du moins dans l'argon gazeux, cet effet est faible ([2]). Nous avons pensé aussi à la possibilité d'un effet de concentration, mais les spectres que nous obtenons avec des dilutions

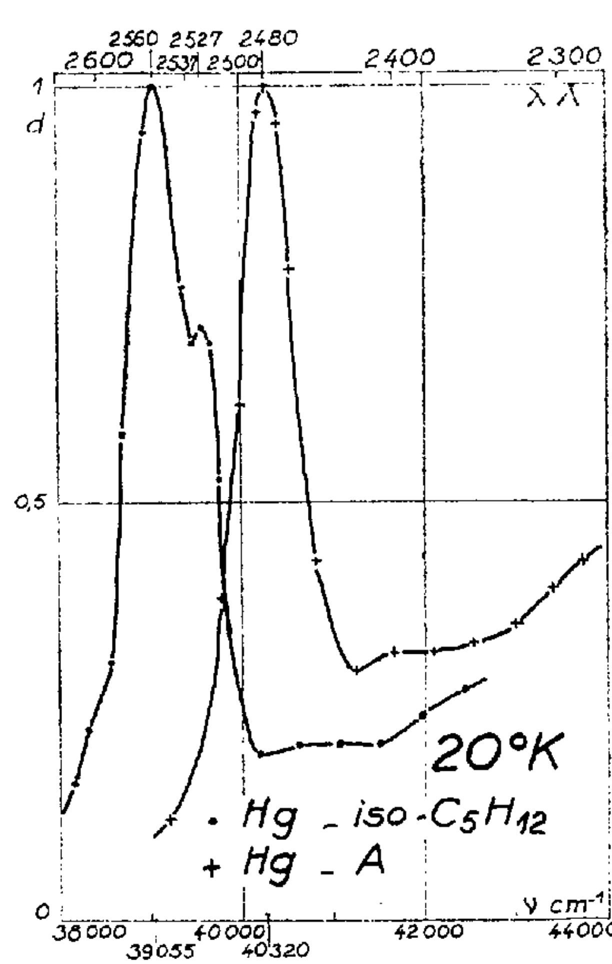


Fig. 1.

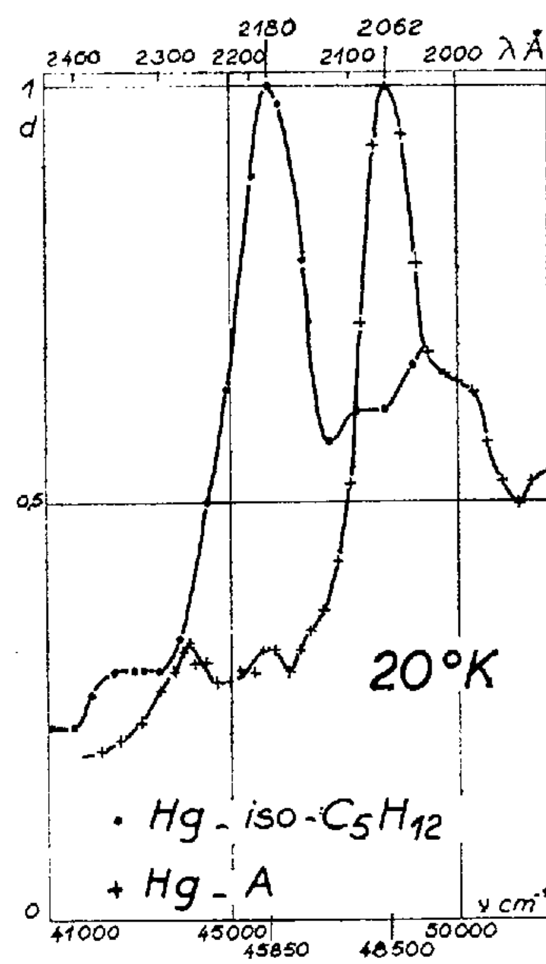


Fig. 2.

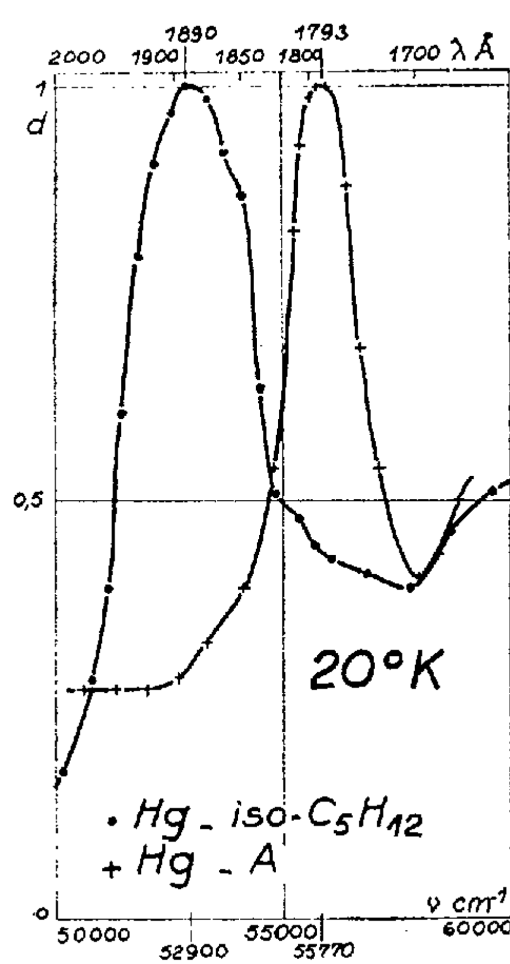


Fig. 3.

de 1/1 000e et 1/1 500e ne révèlent aucune modification de structure ni de position des bandes. Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Robin dans l'argon comprimé ([1]), ([2]) nous constatons que notre point se place sur la courbe extrapolée à 989 amagats figurant le déplacement du satellite S_1 en fonction de la densité. Le point obtenu par Mc Carty et Robinson se place également plus près de S_1 que de S_2 contrairement aux conclusions de ces auteurs, qui avaient extrapolé à 924 amagats, alors que des travaux portant sur la densité de l'argon solide à basse température ([7]) conduisent à une densité de 993 amagats à 4,2°K.

S. Robin et S. Robin ont étudié la raie 1 850 Å perturbée par des gaz rares sous pression jusque vers 400 amagats ([3]). Il serait illusoire d'extrapoler leurs résultats à 989 amagats : cependant le point que nous obtenons se placerait sur la courbe de déplacement du satellite, si elle présentait un changement de concavité au-delà de 400 amagats. Notons que la

courbe de déplacement, donnée par Robin et Robin pour la raie principale, présente effectivement un point d'inflexion vers 125 amagats.

TABLEAU II.

Hg dans A......	20°K.	Résultat de Robin extrapolé. Sous pression : S_1 (989 ama.).	S_1 (993 ama.).	S_2 (993 ama.).	4,2°K (Mc Carty).
λ (Å)..........	2 480	2 480	2 478	2 428	–
ν (cm⁻¹).......	40 320	40 320	40 355	41 185	40 693

Si, comme nous l'avons dit, la bande intermédiaire devait être attribuée à la transition interdite $^3P_2 — {^1S_0}$ (2 270 Å), les déplacements, dans les deux matrices, seraient notablement différents de ceux qu'on observe pour les deux autres bandes. On ne peut pourtant pas attribuer cette bande étroite et intense à l'absorption de la molécule du type de Van der Waals Hg_2, dont la structure est faible et étalée dans la région 2 000-2 300 Å [8].

A titre de comparaison, nous avons aussi effectué des mesures à 77°K avec la matrice d'isopentane. Le spectre obtenu présente une bande très élargie dont le maximum se situe vers 2 450 Å, et une autre très affaiblie vers 1 800 Å. La structure s'estompe du fait de la mobilité considérable des atomes de mercure à 77°K.

Nous n'envisageons de donner une discussion des résultats partiels de la présente Note qu'après avoir procédé à des expériences à la température de l'hélium liquide.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) J. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2330.
(2) J. Robin, *J. Rech. C. N. R. S.*, 47, 1959, p. 89.
(3) S. Robin et S. Robin, *Revue d'Optique*, 37, n° 4, 1958, p. 161.
(4) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 930.
(5) J. Granier, N. Damany-Astoin et M. Cordier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2672.
(6) M. Mc Carty et G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 56, 1959, p. 723 et *Molec. Phys.* (G. B.), 3, 1960, p. 301.
(7) E. R. Dobbs, B. F. Figgins, G. O. Jones, D. C. Piercey et D. R. Riley, *Nature*, Londres, 178, 1956, p. 483.
(8) W. Finkelnburg, *Kontinuierliche Spektren*, Berlin, 1938.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de quelques sels d'hydroxylammonium et de leurs homologues deutérés.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption infrarouge des chlorure, bromure, iodure, nitrate, perchlorate, sulfate d'hydroxylammonium, et de leurs homologues deutérés, permettent de confirmer l'existence de l'ion NH_3OH^+.

Les acides minéraux peuvent se combiner à l'hydroxylamine pour former des sels, qu'on écrivait autrefois $NH_2OH.HX$ (X étant monovalent). Nous devons plutôt les considérer comme des composés ioniques du type $(NH_3OH)X$, le cation NH_3OH^+ pouvant être nommé ion hydroxylammonium. Cette interprétation est en bon accord avec les résultats donnés par les rayons X, relatifs aux chlorure et bromure d'hydroxylammonium (1).

En absorption infrarouge, Giguère et Liu (2) étudient le chlorure d'hydroxylammonium dans le nujol, et Bellanato et Matutano (3) en pastille de KBr. Leurs résultats expérimentaux sont concordants, mais leur interprétation est divergente, en particulier pour l'attribution de la vibration de déformation de OH : les premiers la placent à 1563 cm^{-1}, les seconds à 1460 cm^{-1}. Plus récemment, Frasco et Wagner (4) étudient, par spectrographie d'absorption infrarouge, les halogénures d'hydroxylammonium (chlorure, bromure, iodure) sous forme de films sublimés, à diverses températures (ordinaire, — 78 et — 180°C). Leurs interprétations sont faites, en accord avec les rayons X, sur la base de l'ion NH_3OH^+, qui admet un plan de symétrie, le plan N—O—H. Ils font les attributions des bandes de vibration de OH et de NH_3^+, et interprètent les quelques bandes supplémentaires par des combinaisons.

Nous avons, de notre côté, étudié divers sels d'hydroxylammonium : les chlorure, bromure, iodure, nitrate, perchlorate et sulfate. Le sulfate du commerce sert à préparer tous les autres, par double décomposition avec le sel de baryum correspondant. Les produits deutérés sont obtenus en dissolvant les sels dans l'eau lourde, et en évaporant la solution obtenue. Les cristaux sont séchés sur chlorure de calcium. L'iodure d'hydroxylammonium, très peu stable, n'a pu être deutéré.

Nous avons étudié ces différents corps par spectrographie d'absorption infrarouge, à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer 21 et 12 C, munis de prismes en CaF_2, NaCl et CsBr. On mélange la poudre avec l'hexachlorobutadiène pour la région de CaF_2, et avec la vaseline pour la région de CsBr. Les spectres sont enregistrés sur poudre sèche dans la région de NaCl.

Les résultats, en cm^{-1}, sont consignés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Attributions.	νOH.	νNH_3^+ antisym.		νNH_3^+ sym.	Combinaisons (*voir* texte).			
Chlorure :								
Normal........	3 165 (f)	3 060 (F)	2 978 (F)	2 890 (F)	2 720 (f)	2 640 (m)		1 895 (f)
Deutéré.......	2 360	2 290	2 240		2 020	1 965		1 396
Bromure :								
Normal........	3 135 (f)	3 030 (F)		2 900 (F)		2 620 (m)		1 840 (f)
Deutéré.......	2 350	2 250		2 140		1 918		1 367
Iodure..........	3 045 (f)	3 000 (f)		2 900 (f)				
Nitrate :								
Normal........	3 045 (f)	2 995 (F)		2 900 (F)		2 655 (m)	2 380	1 895 (f)
Deutéré.......	2 380	2 240				2 020		
Perchlorate :								
Normal........	3 145 (f)	3 045 (f)	2 995 (F)	2 900 (F)		2 655 (m)	2 050	1 895 (f)
Deutéré.......	2 350		2 240			1 970	1 527	1 385
Sulfate :								
Normal........	3 165 (f)	3 100 (F)		2 910 (F)		2 785 (m)	2 205	2 000
Deutéré.......		2 365		2 240		2 100		2 000

TABLEAU II.

Attributions.	δNH_3^+ dégénérée.		δNH_3^+ sym.	rot. NH_3^+.	δOH.	νNO.	Torsion OH.
Chlorure :							
Normal........	1 580 (F)	1 558 (F)	1 465 (m)	1 195 (F)	1 165 (F)	998 (F)	586 (m)
Deutéré.......	1 142		1 120	916	856	980, 990	437
Bromure :							
Normal........	1 565 (F)	1 547 (F)	1 452 (m)	1 185 (F)	1 148 (F)	991 (F)	530
Deutéré.......	1 127		1 110	890	843	970, 995	
Iodure..........	1 575		1 482	1 160		990	
Nitrate :							
Normal........	1 580 (F)	1 559 (f)	1 505-1 480-1 470 (m)	1 193 (F)	1 165 (F)	998 (F)	529 (m)
	bandes des nitrates : 1 365 (F), 830 (m), 724 (f)						
Deutéré.......	1 142		1 120	903	870	990	
Perchlorate :							
Normal........	1 575 (F)	1 555 (f)	1 502-1 480-1 470 (F)	1 194 (F)	1 157 (F)	997 (F)	543
	bandes des perchlorates : 1 105-1 087 (F), 932 (f), 626 (F)						
Deutéré.......				903	857	990	
Sulfate :							
Normal........	1 603 (m)	1 552 (m)	1 528-1 512 (m)	1 239 (F)	1 209 (F)	1 000 (f)	
	bandes des sulfates : 1 117-1 090-1 063 (F), 970 (f), 612 (F), 470 (f)						
Deutéré.......	1 168			920	880		

Les vibrations de valence de N—H se placent ordinairement vers 3 300-3 500 cm^{-1}. Un déplacement vers 3 100-3 000 cm^{-1} dans les acides aminés et leurs chlorhydrates traduit l'existence du groupement NH_3^+ [5]. De même, pour les vibrations de déformation, on observe deux régions caractéristiques du groupement NH_3^+, vers 1600 et vers 1485-1550 cm^{-1}. Nous pouvons donc, d'après les résultats, conclure à l'existence de NH_3^+,

comme le montre la position des bandes de vibrations de N—H : vers 3 050-3 000 cm^{-1}, la vibration de valence antisymétrique de NH_3^+, et vers 2 900 cm^{-1} la vibration de valence symétrique; la vibration de déformation double dégénérée étant à 1558-1580 cm^{-1} (toujours dédoublée) et la vibration de déformation symétrique vers 1450-1480 cm^{-1}. Les dédoublements observés peuvent être dus aux couplages des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline [il y a quatre molécules de chlorure dans la maille ([1])]. Toutes ces bandes se déplacent par deutération avec des rapports variant de 1,30 à 1,36. Le sulfate se comporte un peu différemment : les vibrations de valence sont un peu plus basses, et celles de déformation un peu plus élevées. Nous retrouverons ce phénomène pour les vibrations du groupement OH; la rotation de NH_3^+ conduira également à une bande de nombre d'onde un peu plus élevé : nous l'attribuons à la bande située vers 1195 cm^{-1} pour les premiers sels, et à 1239 cm^{-1} pour le sulfate. Ces bandes se déplacent par deutération avec un rapport voisin de 1,32.

Les vibrations de OH (ou OD) se situent dans les régions suivantes : valence de 3100 à 3165 cm^{-1} pour OH, de 2 350 à 2 380 cm^{-1} pour OD; déformation à 1165 cm^{-1} pour OH (1209 pour le sulfate) et 850 cm^{-1} pour OD (880 pour le sulfate); torsion : 586 à 529 cm^{-1} pour OH, et 437 cm^{-1} pour OD. L'influence de liaisons H se manifeste dans la position des bandes de valence et de déformation : les groupements OH apparaissent assez liés.

La vibration de valence NO se trouve dans tous les spectres vers 998 cm^{-1}. C'est la seule bande qui ne se déplace pas par deutération.

Nos résultats apparaissent, dans l'ensemble, en bon accord avec ceux de Frasco et Wagner (à part δ-OH et la rotation de NH_3^+). Nous observons, malgré tout, un peu moins de bandes entre 1800 et 2 800 cm^{-1}, mais les techniques employées sont différentes. Nous attribuerons la bande assez forte de 2 650 cm^{-1}, qui se déplace par deutération à 1980 cm^{-1}, à une combinaison entre la bande de rotation de NH_3^+ et la bande de déformation symétrique de NH_3^+ (1195 + 1465). La bande située vers 1895 cm^{-1} (déplacée par deutération à 1396 cm^{-1}) peut correspondre à une combinaison de la vibration de déformation dégénérée de NH_3^+ avec une vibration du réseau, en dehors de notre domaine d'étude.

Les perchlorate, nitrate et sulfate donnent les bandes caractéristiques de leur anion : mais ces bandes ne troublent guère les attributions précédentes.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) B. Jerslov, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 21.
([2]) P. A. Giguère et I. D. Liu, *Can. J. Chem.*, 30, 1952, p. 948.
([3]) J. Bellanato et J. R. B. Matutano, *Angles Real. Soc. Espan. Fis. et Quim.*, 52 B, 1936, p. 469.
([4]) D. L. Frasco et E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1124.
([5]) J. Lecomte, *Hand. Physik*, 26, 1958.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Sur un cas d'exaltation de l'anisotropie diélectrique, aux hyperfréquences, par fixation d'eau.* Note (*) de MM. **Roger Servant** et **Claude Faure**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs signalent l'augmentation très importante d'anisotropie diélectrique, aux hyperfréquences, des blocs de carton d'amiante, par fixation d'eau : pour des imbibitions de 0,5 g d'eau par centimètre cube, l'anisotropie est 20 fois plus grande que pour les échantillons desséchés.

Des études antérieures faites au laboratoire avaient montré [1] que des blocs, constitués par des feuilles de papier ou de carton empilées, constituent un matériau anisotrope, ayant deux permittivités principales.

Ainsi, pour des blocs, desséchés à l'étuve, de feuilles de « pâte à papier » kraft blanchie, la différence de ces permittivités est de l'ordre de 0,3, mais elle devient double lorsque ces blocs reprennent leur taux d'humidification

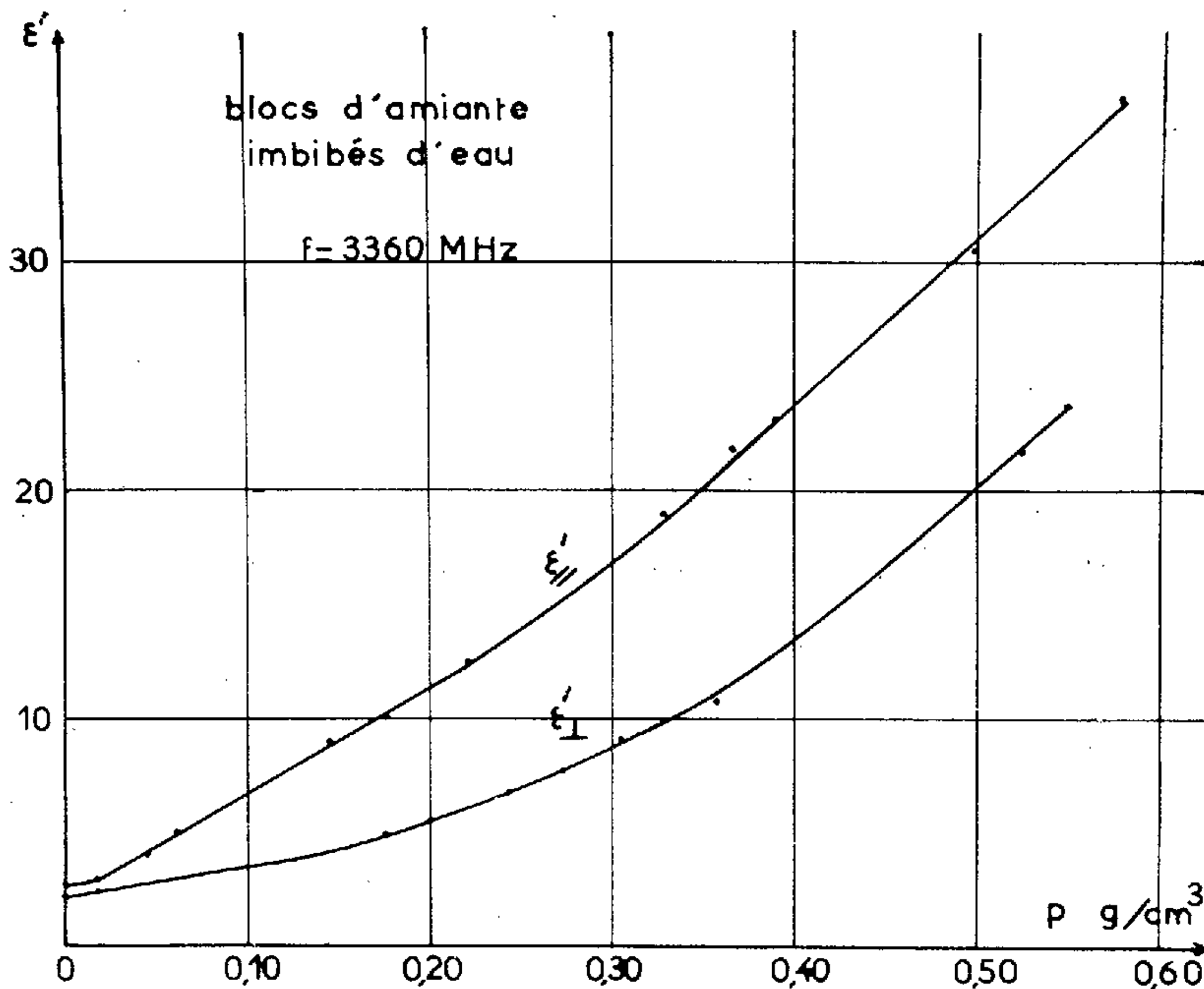


Fig. 1.

normal (environ 6 % en poids). L'action de l'eau fixée n'est donc pas isotrope, mais conduit à une anisotropie supplémentaire, car il s'agit d'eau « liée » et non « libre », dont on peut préciser les caractéristiques.

Il nous a paru intéressant d'étudier de même des blocs de carton d'amiante. Leur taux d'humidification naturelle est plus faible, mais nous avions le moyen de « forcer » la teneur d'eau, en les imbibant, ce qui n'entraîne pas de gonflement sensible, ni de détériorations.

Nous avons opéré dans la bande des 10 cm, en propagation guidée, par

la méthode du court-circuit et l'abaque de Lebrun. Nous mesurions chaque fois les permittivités :

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon'_{\parallel} - j\varepsilon''_{\parallel},$$
$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon'_{\perp} - j\varepsilon''_{\perp}$$

pour le champ électrique (du mode TE_{01}) parallèle, puis perpendiculaire, au plan des feuilles.

Les figures 1 et 2 donnent les résultats pour les blocs constitués de « cartons » d'amiante de 10 mm d'épaisseur.

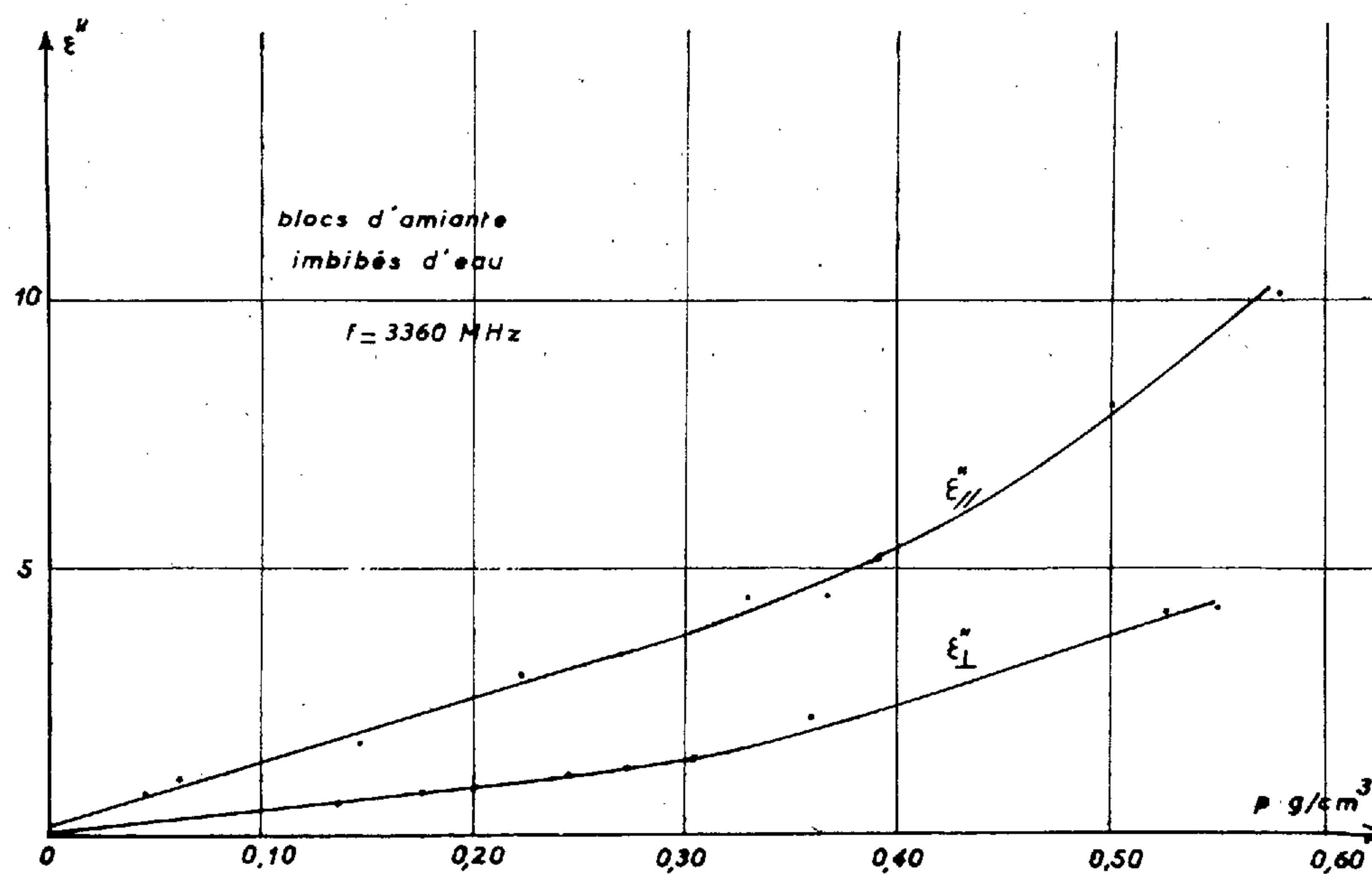


Fig. 2.

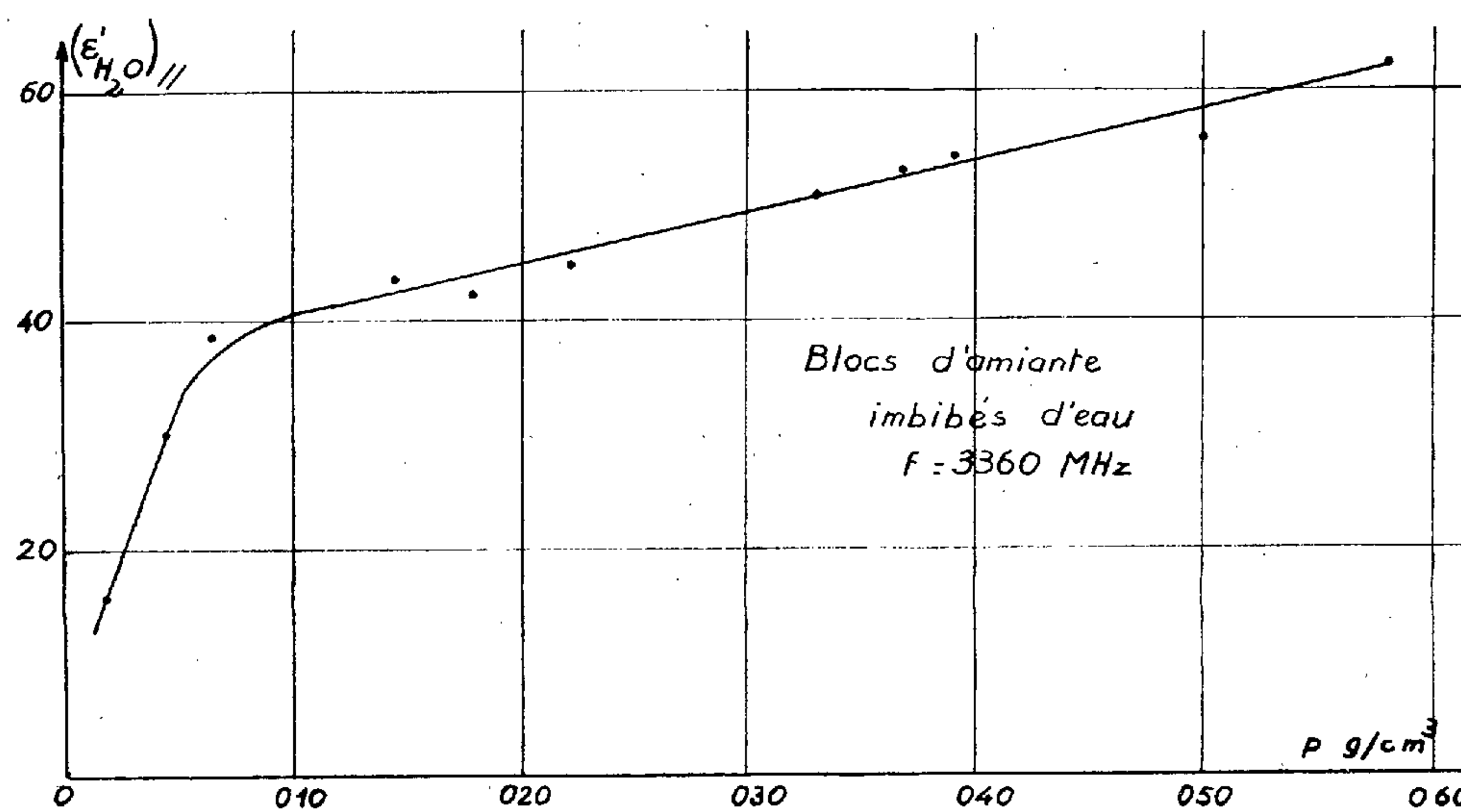


Fig. 3.

On voit que la différence $\Delta\varepsilon'$ *atteint plus de* 20 *fois sa valeur initiale.*

D'autre part, en utilisant la formule d'additivité

$$\varepsilon_h = \varepsilon_0 + p\,\varepsilon_{H_2O}$$

(où ε_h est la constante diélectrique des échantillons humides, ε_0 celle des échantillons desséchés et p la teneur d'eau en grammes par centimètre cube), on peut calculer la constante diélectrique de l'eau fixée :

Par exemple, pour des blocs dans le sens parallèle (où la formule d'additivité, qui suppose une répartition homogène des molécules d'eau dans la masse, s'appliquerait encore, si, aux fortes teneurs il y avait des « feuilletages » d'eau). On obtient les résultats de la figure 3.

Les valeurs faibles de ε_{H_2O} pour les valeurs faibles de p montrent qu'il s'agit manifestement d'eau « liée ».

Au contraire, pour les fortes teneurs d'eau d'imbibition, dont une partie au moins doit être fixée par capillarité, on voit d'après la forte croissance de ε_{H_2O} qu'il y a une proportion de plus en plus élevée d'eau « libre ».

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) R. Servant, *Comptes rendus du* 9e *Colloque Ampère* (de Pise), Genève, 1960, p. 35.

(*Laboratoire d'Optique ultrahertzienne,*
Faculté des Sciences, Bordeaux.)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Sur la variation entre* + 20°C *et* — 180°C *du signal de résonance paramagnétique électronique du glycocolle irradié aux rayons* γ. Note (*) de MM. **André Bottreau** et **Serge Nahon**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs précisent les domaines de températures dans lesquels les structures de « quintet » et « quartet » sont observées pour le signal de Résonance Paramagnétique Électronique donné par un échantillon de poudre polycristalline de glycocolle irradié aux rayons γ.

Grâce à un dispositif réalisé par l'un de nous, et permettant de refroidir de la température ordinaire à la température de l'azote liquide, la cavité de mesure d'un spectromètre de résonance magnétique pour la bande X, nous avons repris l'étude de la structure hyperfine des signaux de R. P. E. donnés par les échantillons de poudre polycristalline de glycocolle irradié aux rayons γ.

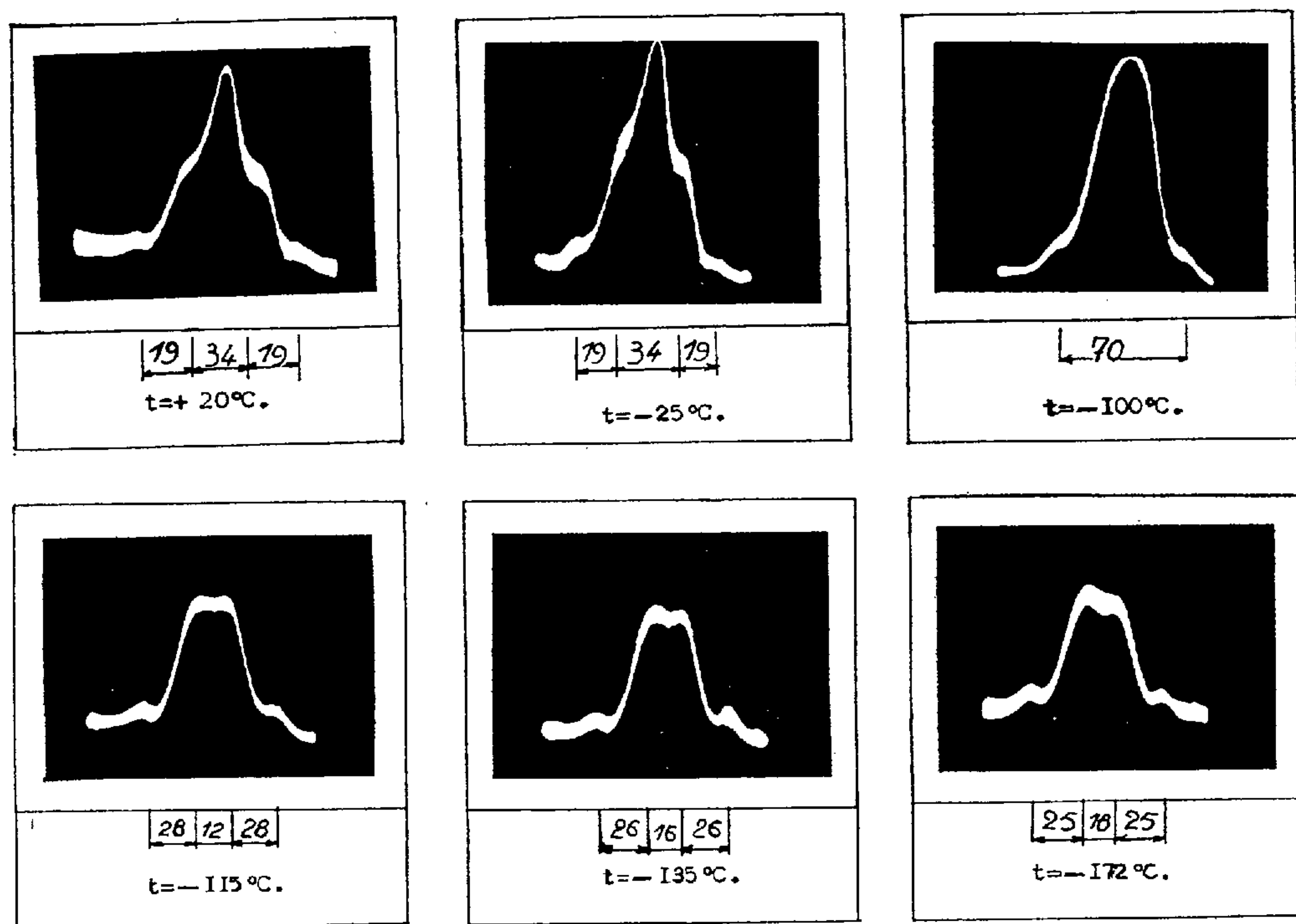


Fig. 1.

Nous avons retrouvé le changement quintet → quartet déjà signalé au laboratoire ([1]), mais nous avons pu suivre exactement les étapes successives d'évolution du signal (*fig.* 1) et préciser les domaines de température.

La figure 2 rassemble les résultats de nombreuses séries de mesures.

Y-a-t-il, comme le suggérerait une étude récente de Uebersfeld et Lomaglio ([2]) et également le fait que nous trouvons les composantes extérieures des deux signaux dans le prolongement l'une de l'autre, mélange

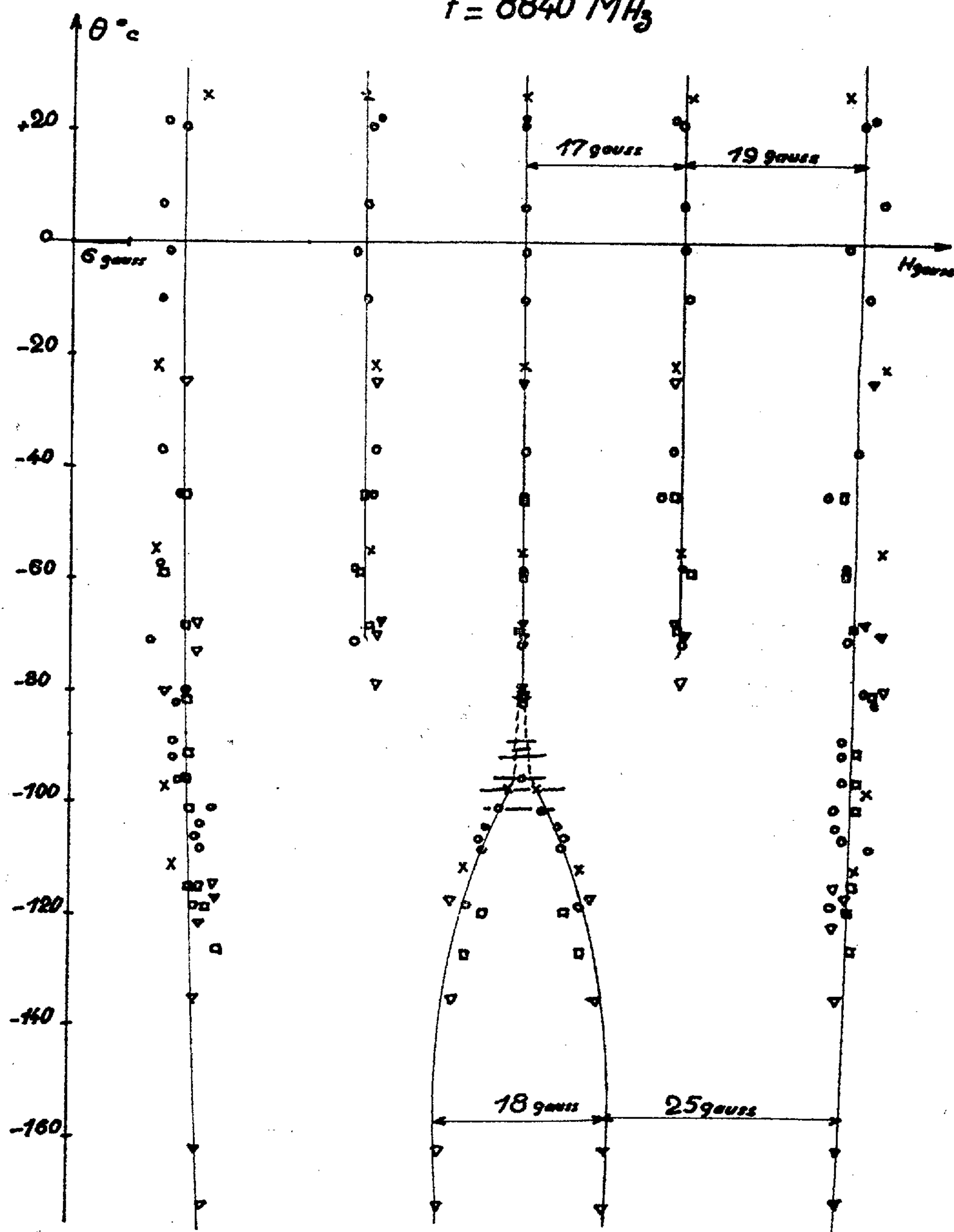


Fig. 2.

de deux radicaux distincts en proportion variable; ou faut-il admettre que, suivant la première explication proposée en application de la théorie d'Ingram, l'on est en présence d'un radical tel que $\mathrm{N_3^+H - \dot{C}H - CO_2^-}$ dont le mouvement des hydrogènes de l'azote deviendrait bloqué à basse température?

De nouvelles études, en particulier sur les monocristaux à basses températures, seront sans doute encore nécessaires pour trancher définitivement la question.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) R. Servant, C. Augoyard et Nguyen Ngoc Chau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 71.

(2) G. Lomaglio et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 862.

(*Laboratoire d'Optique ultrahertzienne, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Effet de l'irradiation interne produite par le tritium dans le fluorure de lithium.* Note (*) de MM. **Pierre Bergé, Georges Blanc** et Mme **Monique Dubois**, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation du fluorure de lithium par des neutrons thermiques produit la réaction $^6Li\ (n, \alpha)\ ^3H$. Le tritium dégagé par cette réaction reste en majeure partie dans les cristaux et provoque une ionisation interne qui est mise en évidence par des mesures électriques et des mesures optiques.

Par irradiation du fluorure de lithium par des neutrons thermiques on produit la réaction nucléaire $^6Li + n \rightarrow {}^3H + {}^4He + 4,8$ Me V. Des expériences d'irradiation en tubes de quartz scellés ont montré (1) que la majeure partie du tritium produit lors de l'irradiation reste dans le cristal. Le tritium se transforme en hélium par la réaction $^3H \rightarrow {}^3He + \beta$; l'énergie du β émis est de 19 keV et la durée de vie de ^3H est de 12,4 années. Une irradiation à une dose de 10^{18} neutrons thermiques par centimètre carré produit environ 1/3 de curie de tritium pour 1 cm^3 de LiF de teneur isotopique normale en lithium. La plus grande partie de ce tritium restant dans le cristal et le β émis étant très mou, on doit s'attendre à d'importants effets d'irradiation interne.

1. *Propriétés électriques.* — Si l'on mesure en fonction de la tension V le courant I passant dans un cristal qui a été irradié aux neutrons, on s'aperçoit que cette caractéristique n'est sensiblement pas linéaire dès que la dose d'irradiation dépasse 10^{16} nvt. Cet effet devient très important dès que la dose est de l'ordre de 10^{18} nvt. On peut voir (*fig.* 1) la caractéristique $I = f(V)$ mesurée à 31°C d'un cristal irradié à $1,5.10^{18}$ nvt. Pour des tensions élevées, la caractéristique tend asymptotiquement vers une droite dont la pente permet de définir une conductivité σ_∞. On peut décomposer cette caractéristique en une droite passant par l'origine de pente σ_∞ et en une caractéristique de saturation dont la pente à l'origine est σ_0. Pour vérifier la validité de cette décomposition on peut regarder comment évoluent les deux paramètres σ_0 et σ_∞ de cette caractéristique non ohmique quand varie la température. La figure 2 montre cette évolution : σ_0 est presque indépendante de la température alors que le comportement de σ_∞ se place suivant l'extrapolation du comportement dans le domaine ohmique, celui-ci se situant au-dessus de 80°C. En effet, la température augmentant, la caractéristique se redresse progressivement pour devenir sensiblement linéaire au-dessus de 80°C.

Puisque σ_0 varie peu avec la température, on peut prévoir que, même à basse température, les échantillons irradiés aux neutrons possèdent une conductibilité mesurable. En effet, à la température de l'azote liquide, on trouve sensiblement la même valeur de σ_0 qu'à température ambiante. Le fait que nous puissions mesurer une conductivité sur un cristal ionique

refroidi à la température de l'azote liquide prouve que cette conductivité doit être essentiellement due à un phénomène électronique : toute conductivité ionique est en effet éteinte. D'autre part cette conductivité électronique n'est pas liée à des défauts électroniques créés par irradiation : en effet, après guérison par recuit de ces défauts électroniques, le phénomène

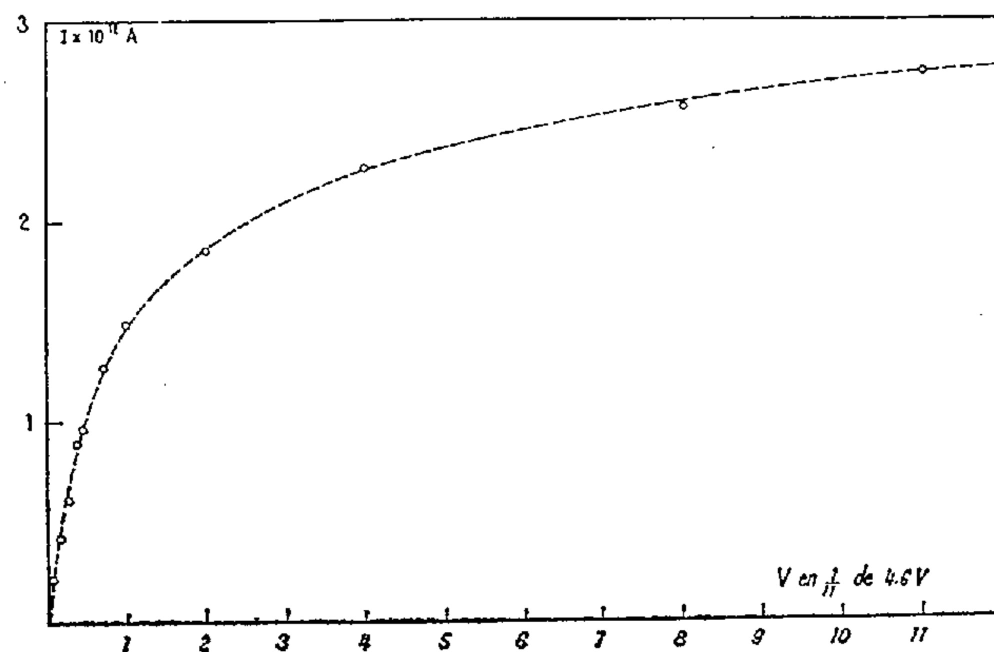


Fig. 1.

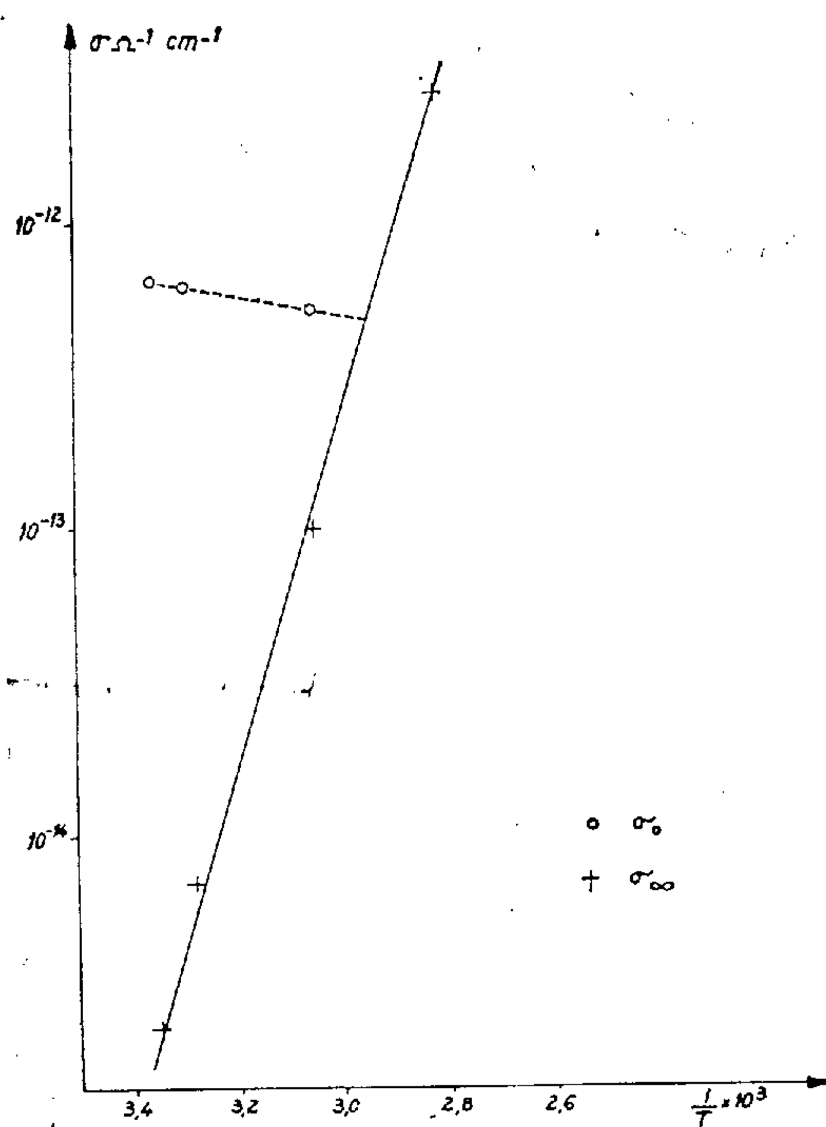


Fig. 2.

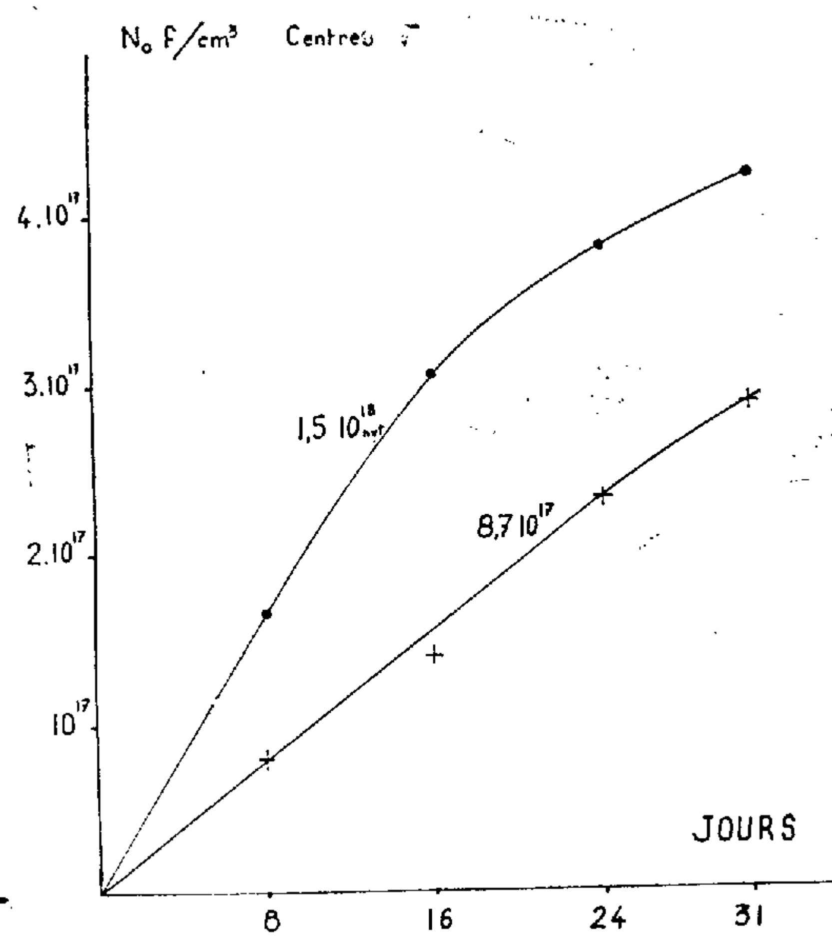


Fig. 3.

subsiste. Cette conductivité résulte très probablement de la présence d'électrons libres dus à l'ionisation permanente résultant de la radioactivité du tritium $^3H \rightarrow {}^3He + \beta$.

L'énergie du β (19 keV) lui permet d'exciter des électrons depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, ce qui provoque la

conductivité observée. Dès que la tension appliquée au cristal est telle que les électrons — en nombre limité — puissent arriver aux électrodes avant de disparaître par recombinaison électron-trou, on doit obtenir effectivement une saturation.

Les électrons sont excités dans la bande de conduction sous l'influence du rayonnement spécifique Φ suivant la loi $d\mathrm{N}/dt = k\,\Phi$, k étant le nombre d'électrons excités par l'émission d'un β; k est compris entre 1 et 19 000/11,8. Pour les très faibles courants, le nombre par unité de volume de ces électrons excités dans la bande de conduction décroîtra presque uniquement par désexcitation selon la loi $d\mathrm{N}'/dt = -\mathrm{N}/\tau$, τ étant le temps de vie de l'électron dans la bande de conduction. A l'équilibre on aura une concentration N d'électrons dans la bande de conduction telle que $d\mathrm{N}/dt = -(d\mathrm{N}'/dt)$.

Soit $\mathrm{N} = k\,\tau\Phi$.

La conductivité est $\sigma_0 = \mathrm{N}\,e\,\mu$, où μ est la mobilité des électrons excités soit $\sigma_0 = k\tau\Phi e\mu_0$.

Un échantillon irradié à 10^{18} nvt présente une conductivité électronique $\sigma_0 \simeq 5.10^{-13}$. Cet échantillon présentant une quantité de tritium de l'ordre de 1/3 de curie par centimètre cube, ce qui correspond à $\Phi \simeq 10^{10}\,\beta/\mathrm{s}$ donc $5.10^{-13} = k.10^{10}\,\tau.1{,}6.10^{-19}\,\mu$, d'où $k\,\tau\mu = 3.10^{-4}$.

2. *Propriétés optiques. Détermination de k.* — L'hypothèse de l'ionisation interne du fluorure de lithium est vérifiée par la recoloration après blanchiment complet de cristaux irradiés aux neutrons. Le développement de la bande F après blanchiment prouve que le tritium produit effectivement une ionisation du fluorure de lithium (*fig.* 3). De la vitesse de croissance des centres F, dénombrés à partir de l'intensité de la bande F, on peut déduire le rendement de production des centres F par les particules β. On trouve qu'un β est susceptible de créer environ 15 centres F. Si l'on admet le mécanisme de Varley pour la production de ces centres, il faut en moyenne une ionisation triple de l'ion fluor. Chaque β est donc — au minimum — capable d'exciter 45 électrons. Cet ordre de grandeur est confirmé par un calcul à partir de la caractéristique de saturation qui montre en effet qu'un rayon β excite environ 40 électrons, en accord raisonnable avec les mesures de croissance des centres F. En revenant aux mesures de conductivité, on trouve $\tau\mu = 7{,}5.10^{-6}$.

Ainsi le fluorure de lithium, isolant parfait du point de vue électronique, est transformé — après une irradiation suffisante aux neutrons — en semi-conducteur intrinsèque sous l'influence de l'irradiation interne due au tritium provenant de la réaction nucléaire $^{6}\mathrm{Li}(n, \alpha)\,^{3}\mathrm{H}$.

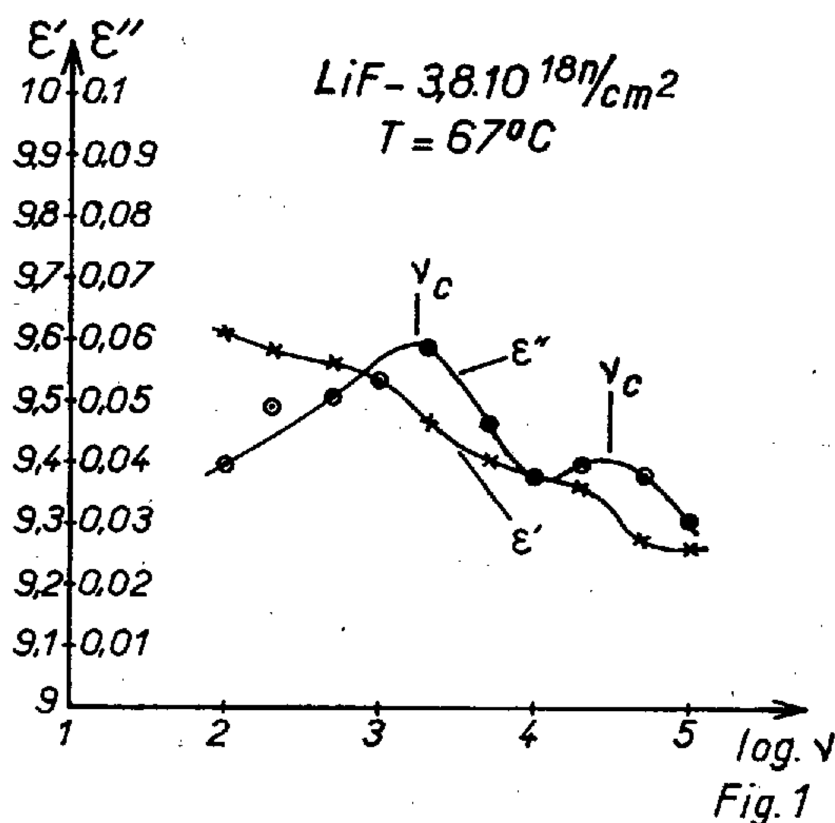
(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) LAMBERT, BERGÉ, MAZIÈRES et GUINIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2054.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Dispersion diélectrique dans les cristaux de fluorure de lithium irradiés aux neutrons.* Note (*) de M. **Hubert Curien** et Mme **Jeannine Fructus-Ricquebourg**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans la gamme de fréquences 50 à 100 000 Hz, une double dispersion diélectrique peut être mise en évidence sur des lames monocristallines de LiF irradiées aux neutrons. Des traitements thermiques permettent de faire évoluer l'un des domaines de relaxation au profit de l'autre.

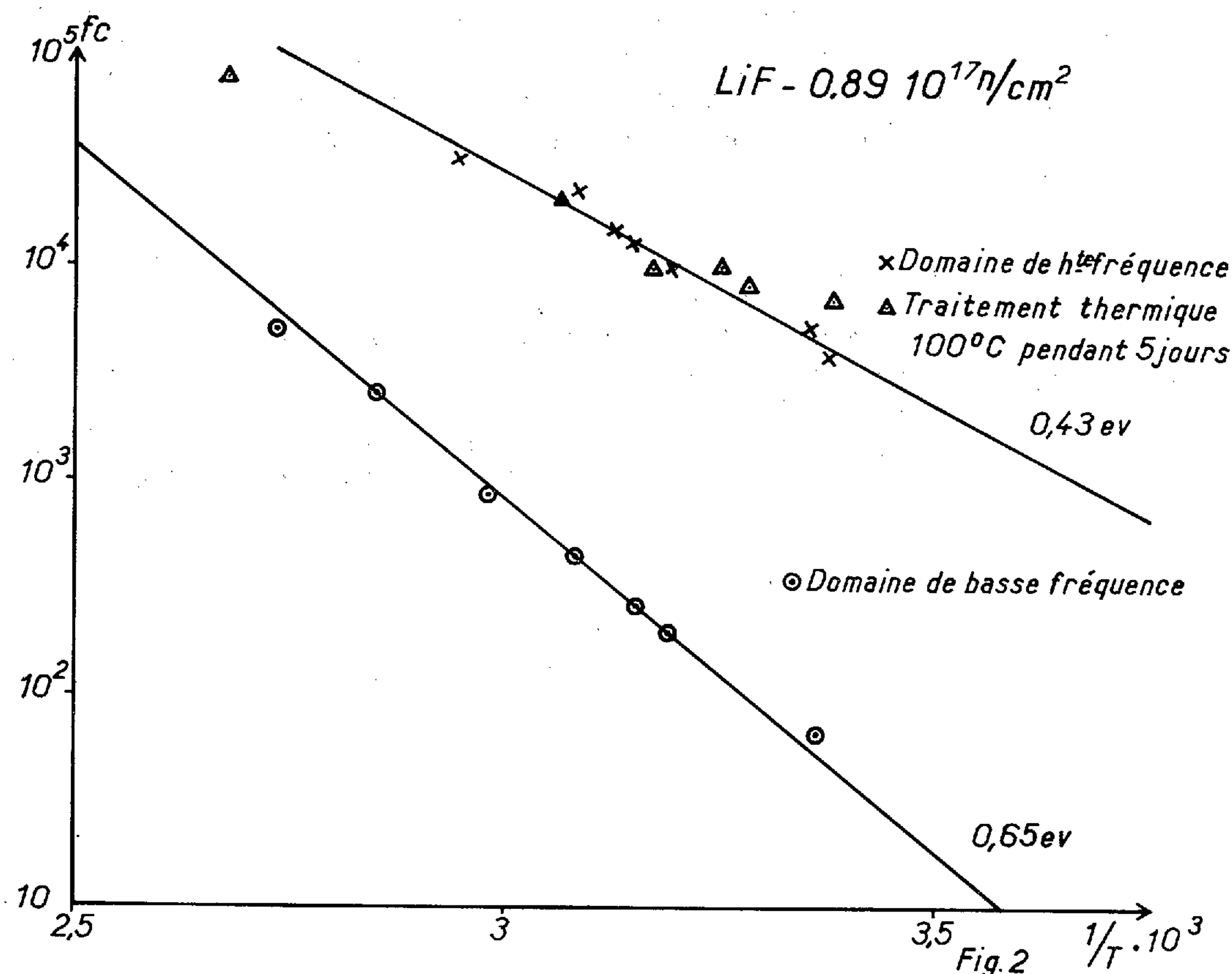
Au-delà d'un certain seuil d'irradiation situé entre 2.10^{16} et 9.10^{16} neutrons/cm², des lames de fluorure de lithium présentent deux domaines de dispersion diélectrique dont l'allure générale, indépendante de la dose d'irradiation, est celle qui est représentée sur la figure 1, obtenue pour une irradiation de $3,8.10^{18}$ neutrons/cm². Toutefois, la valeur absolue des pertes diélectriques peut varier suivant les échantillons, les conditions dans lesquelles ils ont été irradiés et les traitements thermiques qu'ils ont subis. Les deux domaines qu'on peut appeler, pour les distinguer, domaine de haute fréquence et domaine de basse fréquence, ne suivent pas rigoureusement la loi simple de Debye ([1]). Il y a une forte dispersion des temps de



Variation de la partie imaginaire ε″ et de la partie réelle ε′ de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, à 67°C, pour un échantillon monocristallin de LiF irradié à $3,8.10^{18}$ neutrons/cm².

relaxation. Au domaine de basse fréquence correspond une énergie d'activation de 0,65 eV. Ce domaine est identique à celui qu'on observe dans les cristaux de LiF non irradiés mais trempés à partir de 300°C (*fig.* 2) ([2]). L'autre domaine a une énergie d'activation plus faible, égale à environ 0,43 eV (*fig.* 2). Ces énergies d'activation sont calculées à partir de la variation en fonction de la température des fréquences critiques

correspondant aux maximums des pertes diélectriques des deux domaines. Pour ces déterminations, la température n'a jamais dépassé 100°C. En effet, à partir de 100°C, un phénomène de guérison intervient. Nous avons, par exemple, suivi la guérison progressive, par un recuit à 100°C, d'une lame irradiée. En fonction du temps de recuit, on constate une variation lente de l'énergie d'activation du domaine de basse fréquence. Cette énergie diminue progressivement à partir de 0,65 eV pour tendre vers 0,43 eV, valeur de l'énergie d'activation du domaine à haute fréquence avant



Variation de la fréquence critique des deux domaines en fonction de la température.
Les cercles et les croix correspondent aux expériences avant guérison, les triangles aux expériences après un traitement thermique à 100°C pendant cinq jours.

guérison (*fig.* 2). Tout semble donc se passer comme si les complexes dipolaires du domaine de basse fréquence se modifiaient peu à peu sous l'effet du traitement thermique pour prendre la configuration des défauts responsables du domaine de haute fréquence. Une guérison diélectrique totale du cristal n'a été obtenue qu'après un traitement thermique à 300°C pendant 88 h avec retour lent à la température ordinaire. Dans ce cas, plus aucune perte n'est observable.

L'irradiation aux neutrons d'un monocristal de fluorure de lithium

entraîne la création de nombreux défauts électroniques et atomiques ([3]), ([4]). Suivant les conditions thermiques, les « défauts primaires » créés par irradiation peuvent interagir entre eux et avec les défauts préexistant à l'irradiation et en particulier avec les impuretés.

Nous avons donc mis en évidence que certains des « défauts secondaires » ainsi formés sont dipolaires. Pour une famille de ces défauts. le mécanisme de changement d'orientation des dipôles met certainement en jeu le déplacement d'une lacune de lithium (énergie : 0,65 eV). Le recuit transforme ces défauts ou les fait disparaître. Des expériences complémentaires sont en cours pour préciser la nature des divers types de défauts diélectriques qui semblent toutefois en liaison directe ou au moins indirecte avec la concentration en impuretés bivalentes et avec l'existence des centres colorés F.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) P. Debye, *Polar Molecules*, New York, 1929.
([2]) H. Curien et C. Petitjean, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 25.
([3]) M. Lambert, *Thèse*, Paris, 1958.
([4]) P. Bergé, *Thèse*, Paris, 1961.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la viscosité du verrede silice.* Note (*) de M. **Jean Yovanovitch**, présentée par M. Jean Wyart.

On a mesuré la viscosité de quelques verres de silice entre 1 000 et 1 200°C. Alors que l'introduction de 100 à 200 millionièmes en poids d'oxyde de titane est sans influence sur cette grandeur, la présence d'eau en quantité analogue l'abaisse fortement.

Il est bien connu (1), (2) que la viscosité des verres évolue en fonction de la température, suivant une courbe générale dont le schéma est donné par la figure 1. La zone de températures correspondant aux viscosités comprises entre 10^8 et 10^{15} poises environ est généralement appelée domaine de transformation.

En ce qui concerne le verre de silice, aucune étude d'ensemble n'a été publiée, à notre connaissance. Certains auteurs (3) ont effectué des mesures au début du domaine de transformation, d'autres (4), (5), (6), ont au contraire travaillé à température beaucoup plus élevée. Nous avons reporté sur la figure 2 l'ensemble de leurs résultats, et y avons adjoint les nôtres.

Aucun des auteurs précédents ne donne d'indication sur le mode d'élaboration du verre de silice dont il s'est servi. Or, il est bien connu qu'il n'existe pas, jusqu'à présent, de dioxyde de silicium vitreux réellement pur. On y trouve toujours, en quantités allant de quelques millionièmes au millième, soit des cations, soit de l'eau dont le mode de liaison dans le réseau est encore l'objet de discussions.

Alors que l'influence des premiers sur la viscosité peut être considérée comme négligeable dans les limites de précision actuelles de nos mesures, nous avons trouvé que la présence d'eau abaisse fortement cette grandeur.

Dans cette première étape, nous avons mesuré la viscosité de baguettes de silice suspendues dans l'axe d'un four, en déterminant la vitesse d'allongement à une température donnée et en appliquant la relation déjà utilisée par Lillie (7)

$$\eta = \frac{mgl}{3\pi r^2 v},$$

η étant la viscosité en poises, l la longueur de l'éprouvette en centimètres, r son rayon en centimètres, v sa vitesse d'allongement en $\mathrm{cm.s^{-1}}$ sous la charge m grammes. Pour des raisons matérielles nous nous sommes limités aux températures comprises entre 1000 à 1200°C.

Parallèlement à ces mesures, nous avons pu apprécier la teneur en eau des silices utilisées, en mesurant le coefficient d'extinction à 2,7 μ de lames taillées dans les lingots ayant servi à étirer les baguettes. Nous reviendrons sur ces mesures dans une Communication prochaine.

Nos résultats essentiels sont montrés par la figure 3. Les cercles pleins sont relatifs à un verre de silice exempt d'eau, et ne comportant pas de

cation à une dose supérieure à quelques cent-millièmes. Les cercles vides se rapportent au même verre de silice que précédemment, auquel on a

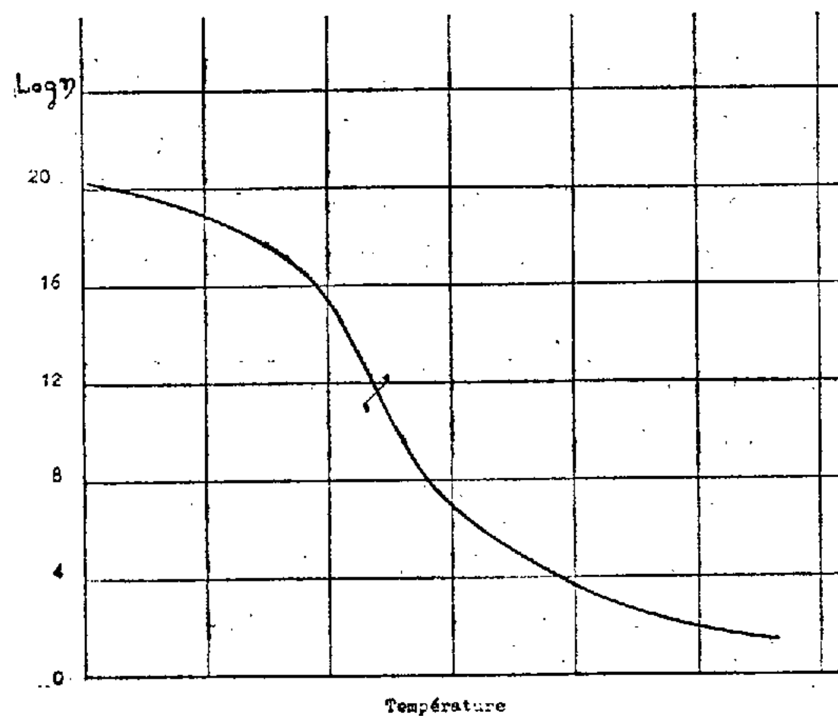


Fig. 1

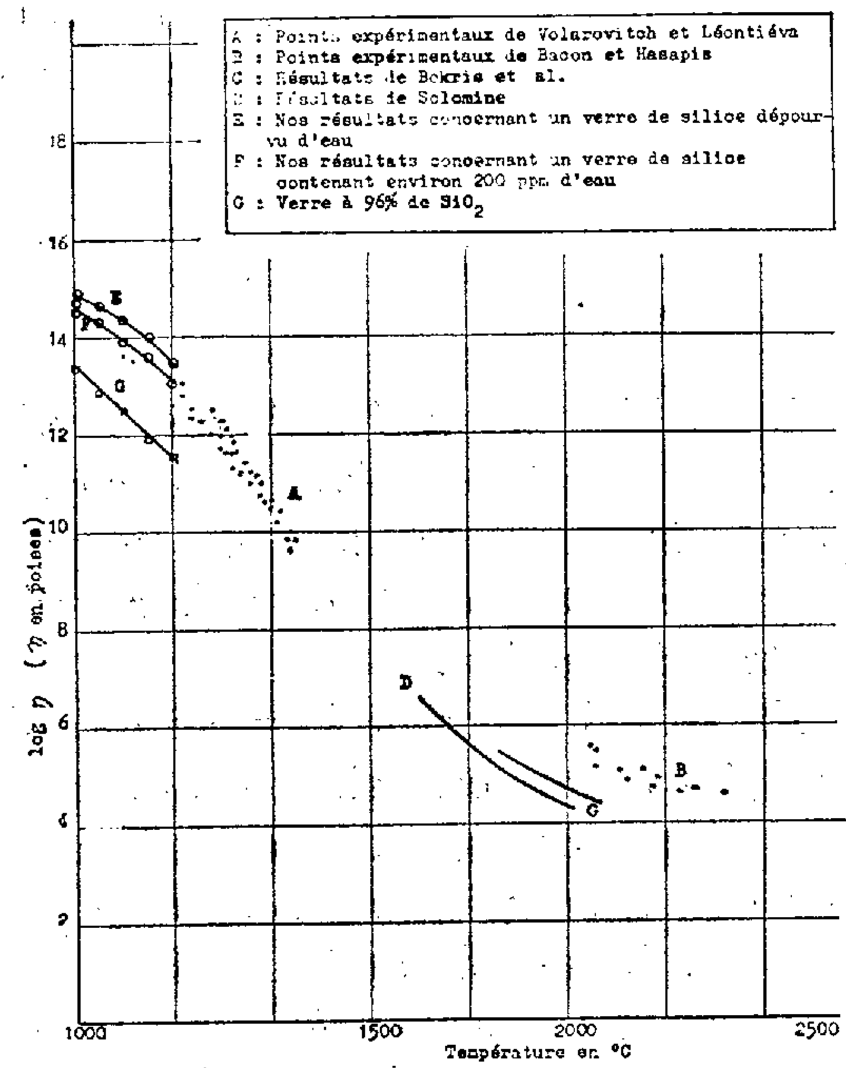


Fig. 2

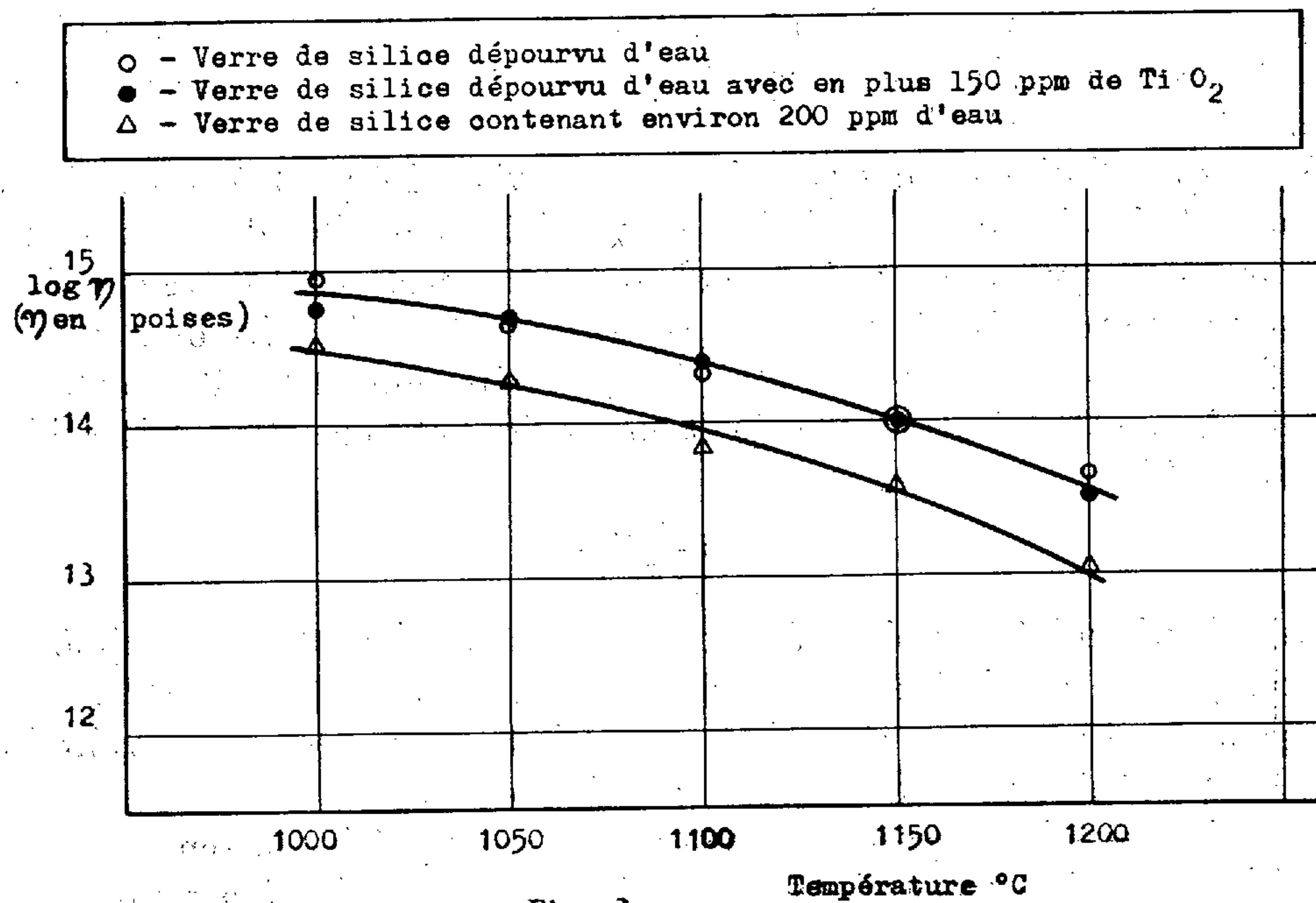


Fig. 3

ajouté en cours de fusion environ 150 millioniėmes en poids d'oxyde de titane. Il est visible que la viscosité n'est pas significativement modifiée

par cette addition. Par contre, les triangles représentent la viscosité d'un verre de silice contenant encore après fusion environ 200 millionièmes d'eau (en poids). L'effet est considérable, puisque cette faible teneur amène une variation de près de 60°C du point ayant pour viscosité 10^{14} P.

De l'ensemble des résultats rassemblés sur la figure 2, on peut déduire que le domaine de transformation des verres de silice pauvres en eau débute vers 1000 ou 1100°C, pour s'achever vers 1600°C.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) A. WINTER-KLEIN, *Verres et Réfractaires*, juillet-août 1953, p. 217-227.

(2) Mme M. PROD'HOMME, *Contribution à l'étude de la viscosité des verres* (*Thèse*, Paris, 17 juin 1960).

(3) M. P. VOLAROVITCH et A. A. LEONTIEVA, *J. Soc. Glass Tech.*, 20, n° 79, 1939, p. 139-143.

(4) JAMES F. BACON et ALEX A. HASAPIS, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 9, 1959, p. 1470-1471.

(5) N. V. SOLOMINE, *J. Phys. Chem.* (U. R. S. S.), 14, 1940, p. 235.

(6) J. O. 'M. BOKRIS, J. D. MACKENZIE et J. A. KITCHENER, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 1734-1747.

(7) H. R. LILLIE, *J. Amer. Cer. Soc.*, 1931, p. 502-511.

(*Laboratoire*, 20, *rue Escudier, Boulogne-sur-Seine, Seine.*)

LUMINESCENCE. — *Contribution à la sensitométrie ionique des écrans au silicate de calcium bombardés par des ions lithium.* Note (*) de M. **Ange Pagani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Nous avons étudié systématiquement la luminescence d'un grand nombre d'écrans fluorescents sous l'impact d'ions alcalins accélérés sous des tensions comprises entre 5 et 35 kV. Les résultats de la présente Note concernent la variation, en fonction du temps, de la luminosité d'écrans préparés à l'aide d'une poudre fluorescente au silicate de calcium activée au manganèse et au plomb (poudre B 30 de la Société « Claude, Paz et Visseaux ») lorsque les écrans sont excités par un courant ionique constant d'ions lithium.

2. *Dispositif expérimental.* — Cette étude a été faite au moyen d'un microscope électronique et ionique à émission ([1]). La source d'ions est une source solide d'alumino-silicate de lithium de synthèse (préparé au four solaire) ([2]) dont la température est réglée par un dispositif à bombardement électronique.

L'écran fluorescent étudié a été réalisé à l'aide d'une technique qui sera décrite par ailleurs, à partir d'une suspension de silicate de calcium dans de l'acétate de butyle contenant une faible quantité de collodion. Le support de l'écran est en aluminium poli et la couche fluorescente active, obtenue par sédimentation, a une épaisseur de l'ordre de 70 μ qui est assez faible pour favoriser l'écoulement des charges.

3. *Mesure du courant ionique.* — Le flux d'ions incidents, fourni par le microscope à émission est recueilli dans un collecteur escamotable de l'extérieur et placé dans l'axe du faisceau ionique immédiatement au-dessus de l'écran fluorescent étudié.

Le collecteur proprement dit est constitué par un disque de nickel placé à l'intérieur d'une chambre formant blindage réunie à la masse. Une ouverture circulaire grillagée offre une surface utile de 1 cm^2 au faisceau incident. Une tension de 65 V continue, entre collecteur et chambre, repousse les électrons secondaires émis par le collecteur sous l'impact des ions incidents. Les charges reçues s'écoulent à travers une résistance R de forte valeur incluse dans le circuit grille d'une lampe électromètre suivie d'un amplificateur symétrique à courant continu. Les lectures se font sur un microampèremètre 0-50 μA.

4. *Luminescence de l'écran.* — Les mesures se font de l'extérieur à travers la fenêtre d'observation du microscope. Nous avons utilisé un posemètre Souriau dont la cellule photomultiplicatrice est fixée de telle sorte que les mesures se font suivant une direction sensiblement perpendiculaire à la surface de l'écran.

5. *Résultats.* — Les résultats expérimentaux sont résumés par le réseau de courbes de la figure 2. Chacune de ces courbes correspond à une énergie constante des ions incidents et toutes les courbes du réseau ont été tracées à intensité ionique constante ($i = 1{,}25 . 10^{-9}$ A/cm^2). Chaque courbe

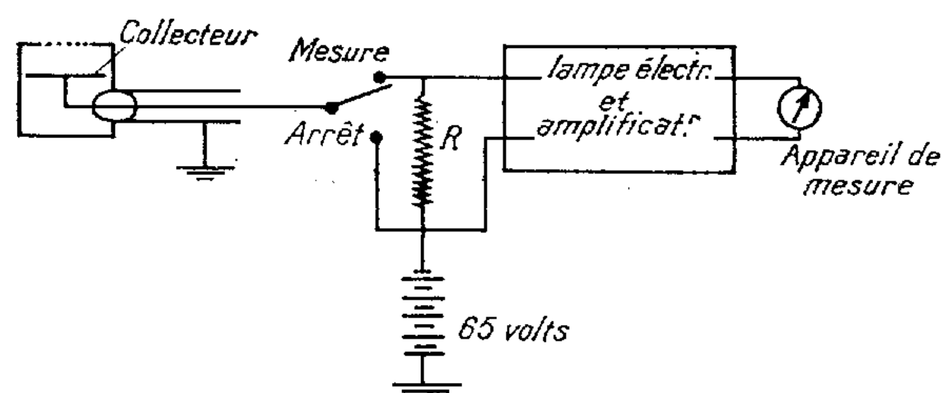


Fig. 1.

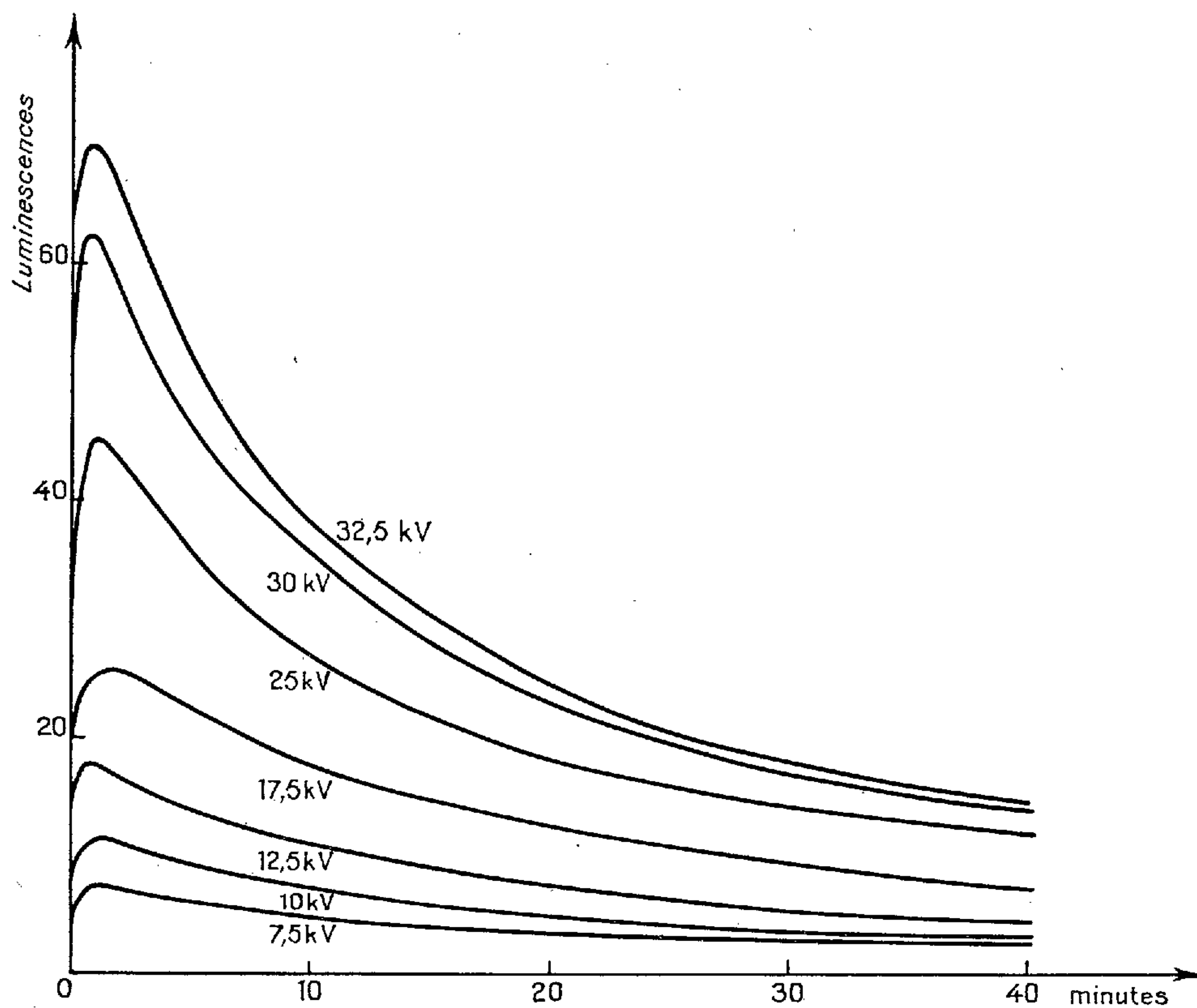


Fig. 2.

représente une moyenne entre les résultats obtenus avec différents écrans préparés dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible. Le tracé d'une seule courbe moyenne correspond ainsi à une centaine de valeurs de la luminescence de l'écran déterminées en unité arbitraire à l'aide du posemètre Souriau.

L'examen de ces courbes met en évidence une croissance rapide de la luminescence dès le début de l'excitation. Cette luminescence passe ensuite

par un maximum qui est d'autant plus élevé que l'énergie des ions est plus grande, puis décroît rapidement en fonction de la durée de l'excitation. La position du maximum semble indépendante de l'énergie des particules excitatrices et elle se situe à une minute environ du début de l'excitation.

Des expériences récentes nous ont montré que la position de ce maximum dépendait de l'intensité ionique incidente. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une rémanence de l'écran fluorescent après la suppression du courant ionique : nous exposerons ultérieurement la liaison existant entre ces deux phénomènes.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) G. Couchet, 79e *Congrès des Sociétés Savantes*, Alger, 1954.

(2) G. Couchet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1240.

(Laboratoire de Physique Générale, Faculté des Sciences, Alger.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectrométrie des neutrons intermédiaires par temps-de-vol à haute résolution.* Note (*) de MM. **Charles Corge**, **Vinh-Dinh Huynh**, **Jean Julien**, **Joseph Morgenstern** et **Francis Netter**, présentée par M. Francis Perrin.

Les expériences effectuées avec l'accélérateur linéaire de Saclay ont permis d'atteindre la résolution de 1 mμs/m dans l'étude d'un écran de ^{238}U par temps-de-vol des neutrons d'énergie comprise entre 1 et 3,5 keV. Des expériences avec une résolution de 2,5 mμs/m ont mis en évidence de nouvelles résonances pour As, Zr et Pr.

Les expériences de transmission par temps-de-vol effectuées par les auteurs à l'accélérateur linéaire de Saclay ([1]), ([2]) ont été poursuivies dans des conditions nouvelles résultant :

1° de la mise au point par M. Bergère ([3]) d'un dispositif donnant des impulsions d'électrons sur la cible de largeur 14.10^{-8} s à la base et 9.10^{-8} s à mi-hauteur;

2° de l'utilisation d'un convertisseur de temps ([4]) associé à un bloc d'exploitation de résultats S. A. I. P. qui sont des éléments d'un analyseur multidimensionnel en achèvement ([5]) permettant l'analyse, avec une largeur de 10^{-7} s par canal, de 1024 canaux de temps répartis en huit groupes de 128 canaux.

Le détecteur est un bloc de 2,3 g/cm² de ^{10}B de diamètre 10 cm. Il est observé par quatre cristaux INa (Tl) de 12,5 cm de diamètre et 5 cm d'épaisseur associés à quatre photomultiplicateurs 54 AVP. La base de parcours, sous vide, est de 102,7 m. Le taux de comptage pour des neutrons de 1 keV est de 150 impulsions/h et par $(10^{-7})^2$ s², l'accélérateur fonctionnant avec un taux de répétition de 500 c/s.

A titre de premier essai, la transmission d'un échantillon de 4 mm d'épaisseur de ^{238}U (en fait uranium appauvri à 4 ‰ de ^{235}U) a été effectuée pour les énergies de neutrons comprises entre 1 et 3,5 keV. Afin d'éliminer tout risque d'inclure dans la statistique des résonances de ^{235}U au maximum d'intensité ou des résonances faibles de ^{238}U dont l'existence restera à confirmer par l'étude d'autres écrans, nous n'avons retenu que les résonances hors de discussion, sachant bien que nous en éliminions quelques faibles. La constance du nombre moyen des résonances ainsi sélectionnées dans toute la région explorée montre que la résolution est suffisante pour ne pas perdre davantage de résonances à 3,5 qu'à 1 keV. Les résultats confirment et prolongent au-delà de 2 keV ceux obtenus avec une résolution inférieure par l'équipe de Harwell ([6]). La figure 1 donne une idée de la courbe de transmission. La figure 2 montre une bonne concordance avec une distribution du type de Wigner que la théorie ([7]), ([8]) laisse prévoir.

Le choix du domaine d'énergie pour ces expériences à haute résolution est dicté par la nécessité de n'introduire aucune fluctuation de temps

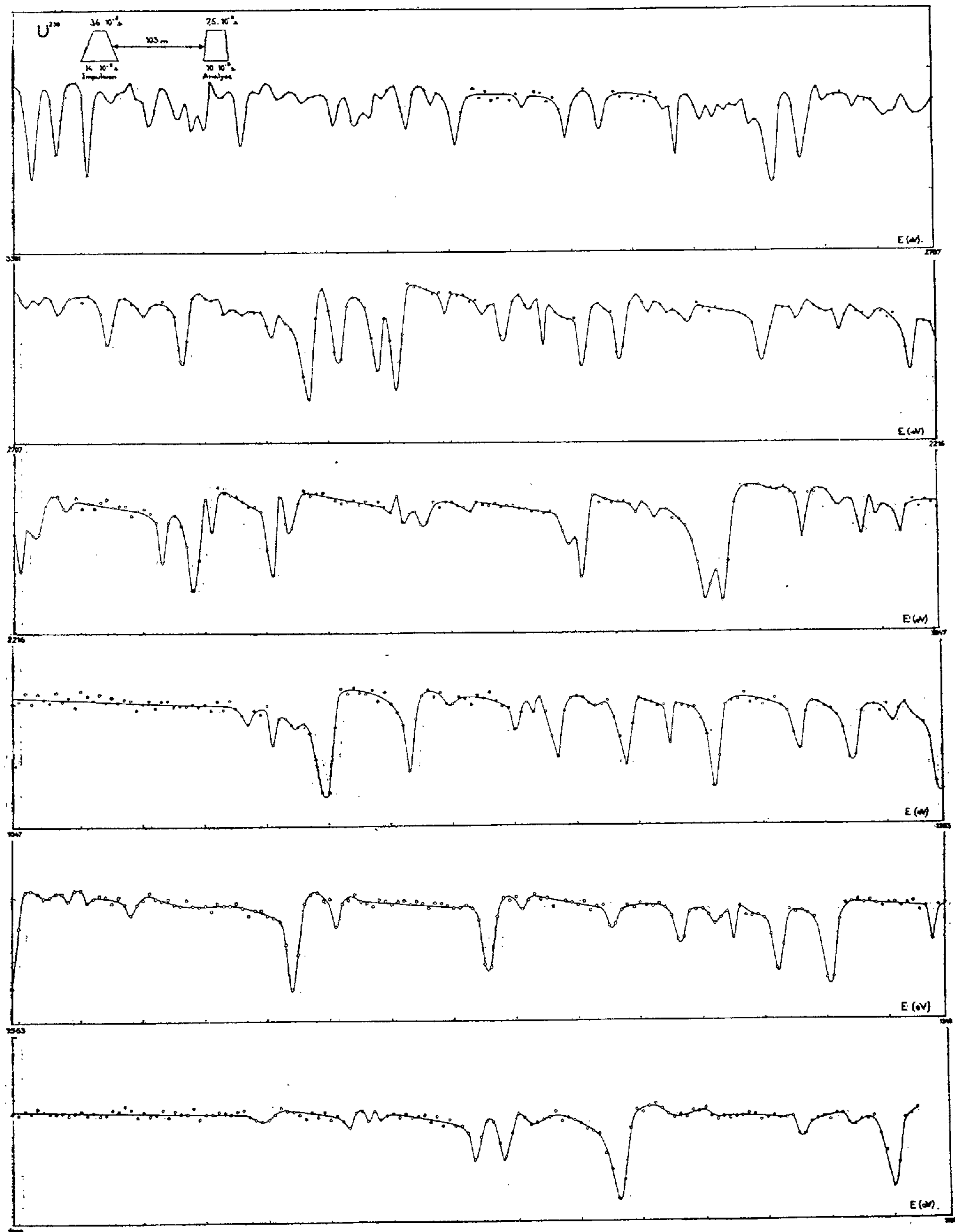


Fig. 1. — Transmission de l'écran de ^{238}U.

importante relativement au 1/10e de microseconde. Or le ralentissement des neutrons dans la plaque de nylon de 2 cm d'épaisseur qui sert de source introduit une dispersion de l'ordre de 3.10^{-8} s pour des neutrons

d'énergie 1 keV. Le dispositif électronique n'introduit aucune fluctuation supérieure à 2.10^{-8} s. Une dispersion de $2,5.10^{-8}$ s au maximum est en revanche due à la méthode actuelle de repérage de l'instant initial. En conséquence les expériences demandent à être effectuées aux énergies supérieures à 1 keV.

Par ailleurs les expériences poursuivies sur la même base avec une résolution de 2,5 mμs/m ont permis d'observer les résonances suivantes dont la plupart n'étaient pas connues :

pour As aux énergies de neutrons de 903, 1077, 1116, 1309, 1397, 1432, 1626, 1680, 1747, 1839, 1980, 2 277, 2 416, 2 523, 2 629, 2 713, 3 023, 3115, 3 312, 3 363, 3 556, 3 688, 3 765 et 3 828 eV;

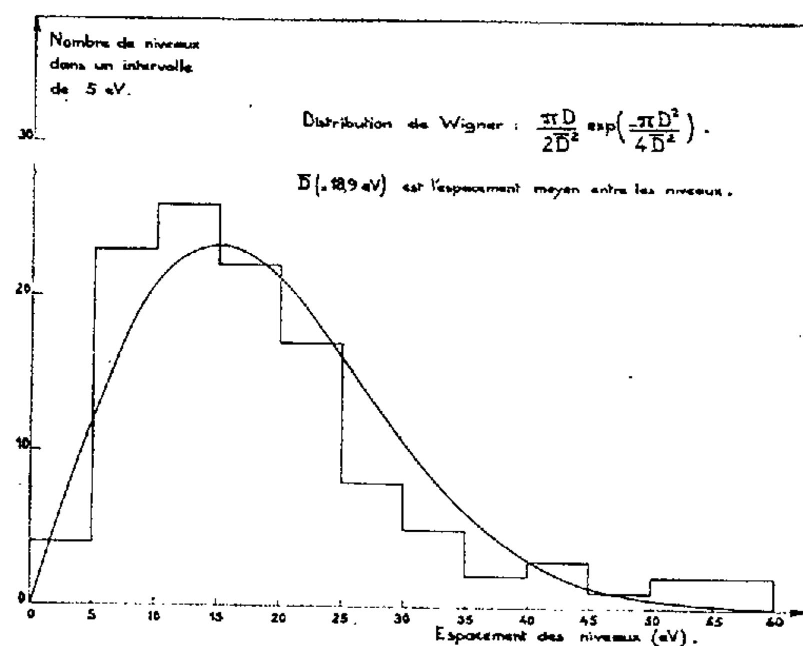


Fig. 2. — Distribution des espacements des niveaux.

pour Zr aux énergies de neutrons de 237, 452, 667, 870, 1100, 1490, 1880, 1950, 2120, 2 320, 2 540, 3 000, 3 600 et 4 000 (doublet) eV;

pour Pr aux énergies de neutrons de 981, 1100, 1250, 1320, 1350, 1450, 1570, 1660, 1750, 1810, 1970, 2 030, 2 055, 2 270, 2 360, 2 500, 2 760, 2 810, 2 890 et 2 940 eV.

Pour Zr un essai d'attribution isotopique a été tenté en sélectionnant des rayons γ d'énergie comprise entre 7,5 et 9 MeV. Les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) C. Corge, V.-D. Huynh, J. Julien, S. Mirza, F. Netter et J. Simic, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 413.

(2) C. Corge, V.-D. Huynh, J. Julien, S. Mirza, F. Netter et J. Simic, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 426.

(3) R. Bergère, Rapport au *Symposium sur les méthodes de temps-de-vol de neutrons*, Saclay, 1961.

(4) J. Thénard, *Conférence sur l'électronique nucléaire*, Belgrade, 1961, NE/207.

(5) Y. Amram, *Ibid.* NE/220.

(6) F. W. Firk, J. E. Lynn et M. C. Moxon, *Proc. int. Conf. on nuclear structure*, Kingston, 1960, North-Holland Publish., p. 757.

(7) M. L. Mehta, *Nucl. Physics*, 18, 1960, p. 395.

(8) M. Gaudin, *Nucl. Physics*, 25, 1961, p. 447.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

CAPILLARITÉ. — *Sur la tension superficielle des solutions électrolytiques.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Cherchant à préciser l'influence de la nature de l'électrolyte sur la tension superficielle des solutions aqueuses, l'auteur, en appliquant une méthode propre pour la mesure de cette constante physique, dans le cas de six solutions molaires différentes, arrive à la conclusion que la nature de l'ion électrolytique est responsable de l'augmentation de la tension superficielle de l'eau.

La tension superficielle des solutions aqueuses de sels anorganiques a été étudiée expérimentalement par Heydweiller et ses élèves [1]. Ils ont trouvé que, pour les solutions étudiées, elle augmente par rapport à l'eau pure et que, pour une même concentration, cette augmentation présente à peu près la même grandeur.

Karl Wagner [2] admet que, dans l'hypothèse des forces électrostatiques existantes à la limite de deux diélectriques, ont peut trouver la modification de la concentration à la surface d'une solution électrolytique, qui provoque l'augmentation de la tension superficielle de l'eau pure, par introduction d'un électrolyte.

La théorie conduit à calculer les valeurs de l'expression :

$$\Delta\alpha = \frac{100\,\Delta\sigma}{\gamma\sigma_0},$$

où $\Delta\sigma$ (dynes/cm) représente l'augmentation de la tension superficielle de l'eau par l'addition de l'électrolyte, γ est la concentration en moles par litre et σ_0, la tension superficielle de l'eau pure, égale à 72,8 dynes/cm à la température de 20°C.

Théoriquement, la valeur $\Delta\alpha$, calculée d'après la formule précédente, doit être indépendante de la nature du mol dissocié dans l'eau, et présenter une valeur constante pour une même concentration.

Nous avons cherché à vérifier la constance de l'expression mentionnée plus haut, dans le cas de quelques sels inorganiques, dissous dans l'eau avec la concentration de 1 mol/l.

La méthode employée [3] est celle des gouttes tombantes. Aménagée spécialement, elle permet la détermination directe de la tension superficielle d'un liquide (en dynes par centimètre) en mesurant le poids d'une goutte (en milligrammes).

En prenant toutes les précautions nécessaires, de sorte que le rythme des gouttes tombantes (10 gouttes pour une mesure) soit le plus rigoureux possible (15 s comme intervalle de formation d'une goutte), rythme réglé par le robinet d'admission des gouttes, ainsi qu'une température repérée à 1/10e de degré, on peut arriver à une précision de 0,1 % sur la valeur d'une détermination. Dans ces conditions, le tableau suivant résume les

valeurs obtenues dans le cas de quelques sels inorganiques dissous dans l'eau, pris sous la concentration de 1 mol/l d'eau pure ($t = 20^oC$) :

NaCl.		KCl.		NH_4Cl.		$NaNO_3$.		KNO_3.		IK.	
$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.	$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.	$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.	$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.	$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.	$\Delta\sigma$.	$\Delta\alpha$.
1,5	2,06	1,3	1,78	1,2	1,64	1,1	1,51	1,2	1,64	0,9	1,23

Le tableau montre que les valeurs de $\Delta\alpha$ (que la théorie considère comme constantes pour une concentration donnée et indépendante de la nature de l'électrolyte) présentent des écarts appréciables, qui varient avec la nature du mol étudié.

Dans l'article mentionné plus haut, K. Wagner montre que la concordance des résultats, entre les valeurs de $\Delta\alpha$ calculées et mesurées, pour une série d'électrolytes en solutions aqueuses, est satisfaisante, sauf les valeur trouvées pour les sels de lithium, qui présentent des écarts notables. Dans ce cas, il explique que la loi des charges ponctuelles ne s'applique pas, parce qu'elle néglige les forces électrostatiques spécifiques, qui atteignent une valeur assez élevée dans le cas des ions de lithium. Ces forces rendent visibles leurs influences sur les valeurs de la tension superficielle.

Nos mesures montrent qu'il est nécessaire de tenir compte de ces forces aussi dans le cas des autres sels inorganiques, où l'influence si petite qu'elle soit, reste pourtant observable. C'est surtout le cas des solutions aqueuses de KCl, NH_4Cl, et KNO_3, qui ont des valeurs rapprochées, au point de vue de leurs influence sur la tension superficielle de l'eau.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) *Ann. Physik*, (4), 33, 1910, p. 145.

(2) *Phys. Z.*, 25, 1924, p. 474.

(3) C. Sălceanu et H. Mc. Cormick, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1278.

(*Faculté de Mathématiques et de Physique, Timisoara, Roumanie.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH sur la distribution du courant dans les bains simples de cuivrage.* Note (*) de Mmes **Marie-Jeanne Barbier** et **Cécile Douillet**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Il apparaît que l'uniformité d'épaisseur d'un dépôt électrolytique obtenu à partir d'un bain de sulfate de cuivre concentré peut être considérablement amélioré en diminuant le pH du bain. Le domaine de pH dans lequel le rendement du courant en métal est égal à 100 % a été étudié. Le contrôle de l'uniformité d'épaisseur du dépôt peut se faire par mesure des tensions cathodiques.

Nous utilisons, comme critère de l'uniformité d'épaisseur d'un dépôt, le terme proposé par Haring et Blum [1], car il permet d'évaluer la correction apportée par la polarisation d'activité ionique, à la distribution ohmique du courant dans une cellule de galvanostégie.

Cette méthode permet de définir le pouvoir de répartition d'un bain au moyen de grandeurs accessibles à l'expérience par un dispositif expérimental particulièrement simple. Il s'agit d'une cuve parallélépipédique contenant deux cathodes de cuivre planes et de même dimension placées à des distances différentes de l'anode et montées en parallèle sur le circuit électrique d'alimentation.

Nous avons utilisé une cellule de « lucoflex » de dimensions $30 \times 10 \times 12$ cm Les cathodes recouvrent exactement les parois latérales extrêmes de la cuve qui canalise ainsi les lignes de courant. L'anode placée parallèlement aux cathodes a les mêmes dimensions que celles-ci. La surface immergée est ainsi de 100 cm² pour chaque cathode et 200 cm² pour l'anode qui travaille sur les deux faces. Nous fixons le rapport des distances des cathodes à chacune des faces de l'anode à la valeur 5 qui est actuellement admise pour évaluer le pouvoir de répartition de la plupart des bains de galvanostégie. Nos conditions expérimentales sont telles que les rendements de courant en métal soient égaux à 100 % : la distribution du métal cathodique et la distribution réelle du courant sont alors identiques.

L'expression algébrique du pouvoir de répartition s'écrit

$$P_r = 100\,\frac{e_{ce} - e_{cp}}{E_e},$$

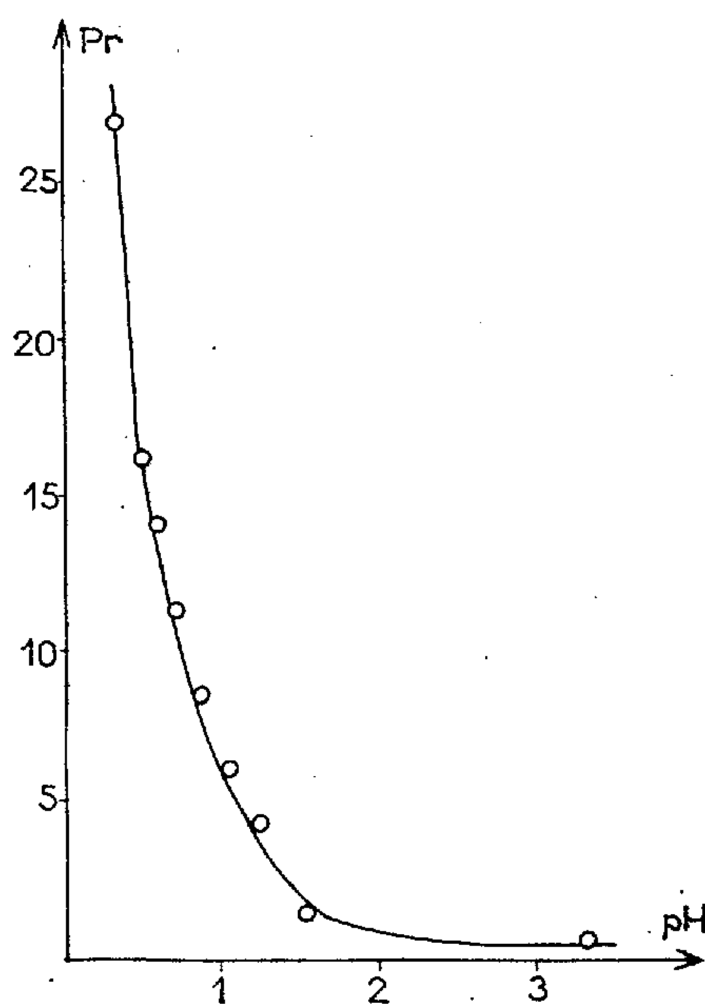
dans laquelle e_{ce} et e_{cp} représentent les valeurs de la tension de la cathode proche et de la cathode éloignée exprimées par rapport à la même électrode de référence.

$E_e = R_e I_e$ désigne la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'anode et la cathode éloignée.

Nous déterminons expérimentalement les tensions cathodiques par mesure potentiométrique classique, par rapport à une électrode de référence au calomel en éliminant l'erreur due au potentiel de jonction par un pont au chlorure de potassium saturé.

L'évaluation de E_e nécessite une mesure de conductivité spécifique du bain que nous effectuons au moyen d'un conductimètre électronique, en courant alternatif avec une fréquence de 1000 c/s. L'intensité du courant I_e est déterminée par pesée du cuivre déposé sur la cathode éloignée. Les autres paramètres intervenant dans le terme E_e sont fixés par la géométrie de la cuve.

Notre étude porte sur un bain concentré de sulfate de cuivre contenant 1 mole de $CuSO_4$, $5H_2O$ par litre. Dans ce domaine de concentration qui caractérise les bains à dépôt rapide, nous n'avons pas trouvé d'étude concernant l'influence du pH sur la distribution du courant. Le travail de M. Dudarev (2) concerne les bains plus dilués.



Des essais préliminaires nous ont permis de montrer que le pouvoir de répartition d'un bain contenant du sulfate non acidifié est meilleur lorsqu'on utilise des densités de courant relativement faibles, de l'ordre de 0,5 A/dm². Une série d'essais faite en fonction de la durée de l'électrolyse dans un bain de sulfate de cuivre sous densité de courant constante (0,5 A/dm²) nous a permis de montrer que la courbe des tensions cathodiques en fonction du temps présente un palier : après une brusque chute de la valeur algébrique de la tension, on atteint rapidement (25 mn) une valeur stable de l'activité ionique de la pellicule cathodique montrant que la diffusion compense la décharge. L'existence de cet état stationnaire permet de déterminer la valeur du terme P_r avec précision, les termes e_{ce} et e_{cp} atteignant une valeur pratiquement fixe dans le temps. Toutefois, pour que les mesures soient reproductibles, il est nécessaire que la sonde capil-

laire servant à la prise de potentiel soit placée contre la surface des cathodes et au centre de celles-ci.

Les conditions expérimentales qui résultent de ces premiers essais sont : I = 1 A; durée d'électrolyse : 1 h; température de l'électrolyte : 21°C.

Nous introduisons alors des quantités de H_2SO_4 croissant d'un essai à l'autre tout en restant dans le domaine où la cellule fonctionne en voltamètre. Pour chaque essai, nous mesurons la conductivité de l'électrolyte. Les tensions des deux cathodes sont relevées toutes les 5 mn et l'on retient les valeurs correspondant aux paliers.

La conductivité spécifique du bain croît avec l'acidité du milieu comme le montrent les résultats suivants exprimés en mhos/cm :

pH........	3,38	1,55	1,25	1,05	0,86	0,7	0,58	0,48	0,35
χ..........	0,0446	0,0574	0,0685	0,0785	0,104	0,1345	0,161	0,195	0,230

La participation de plus en plus grande des ions H^+ à la conduction du courant explique cette variation. Le terme E_c diminue.

D'autre part, les valeurs de $(e_{ce} - e_{cp})$ croissent de 0,0072 V à 0,0611 V lorsque le pH diminue de 3,38 à 0,35. Ajouter H_2SO_4 fait rétrograder la dissociation du sel métallique et augmente la polarisation en appauvrissant la pellicule cathodique en ions Cu^{++} par effet d'ions communs. Il en résulte une augmentation de la valeur de $e_{ce} - e_{cp}$. Les deux effets que nous venons de signaler contribuent à relever la valeur du terme P_r dont nous avons représenté les variations (*figure*) lorsque le pH du bain diminue.

Nous avons vérifié les valeurs du terme P_r déterminé par pesée des dépôts cathodiques. Les valeurs obtenues sont concordantes.

Nous montrons ainsi qu'en diminuant le pH du bain et en se plaçant dans des conditions opératoires que nous avons précisées on peut obtenir des bains simples de cuivrage dont le pouvoir de répartition atteint des valeurs (27 %) très supérieures à celles citées dans les ouvrages classiques.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) HARING et BLUM, *Trans. Elec. Chem. Soc.*, 44, 1923, p. 313.

(2) M. DUDAREV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 2500-2506.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'apport des diagrammes de phases à la connaissance des interactions thermodynamiques* [1]. Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desre** [2], transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans les diagrammes de phases des systèmes métalliques binaires présentant un monotectique [3] et un composé défini, les relations d'équilibres permettent de calculer l'enthalpie partielle limite d'un des constituants caractéristique de l'interaction dans la solution liquide.

On considère les diagrammes de phases binaires présentant un monotectique [3] et un composé défini donnant lieu à des solutions solides intermédiaires dans un domaine de compositions inappréciable. L'équilibre entre la phase liquide, solution diluée en A, et la phase solide assimilable au composé défini, se traduit par la relation :

a. $\mu_{((A))} = \mu_{\langle\langle A\rangle\rangle}$, soit

$$\overline{\Delta G}_{((A))} = \overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle} + L_{f_A}\frac{T - T_{f_A}}{T_{f_A}}$$

ou

$$\overline{\Delta H}_{((A))} - T\left[\overline{\Delta S}^{id}_{((A))} + \overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}\right] = \overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle} + L_{f_A}\frac{T - T_{f_A}}{T_{f_A}}.$$

D'où

(1)
$$\ln x_A = -\frac{\overline{\Delta H}_{((A))} + L_{f_A}}{RT} + \frac{\overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle}}{RT} + \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}} + \frac{\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}}{R}.$$

D'autre part, l'équilibre entre cette partie du liquidus et le composé défini permet d'écrire :

b. $\mu_{((B))} = \mu_{\langle\langle B\rangle\rangle}$, soit

$$\overline{\Delta G}_{((B))} = \overline{\Delta G}_{\langle\langle B\rangle\rangle} + L_{f_B}\frac{T - T_{f_B}}{T_{f_B}}.$$

La solution liquide étant diluée en élément A, l'application de la loi de Raoult conduit à

(2)
$$\ln x_B = \frac{\overline{\Delta G}_{\langle\langle B\rangle\rangle}}{RT} + \frac{L_{f_B}}{RT_{f_B}} - \frac{L_{f_B}}{RT}.$$

c. L'enthalpie libre intégrale de la phase solide $A_{x_{A_c}} B_{x_{B_c}}$:

(3)
$$\overline{\Delta G}_{\langle A,B\rangle} = x_{A_c}\overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle} + x_{B_c}\overline{\Delta G}_{\langle\langle B\rangle\rangle}$$

peut être assimilée à l'enthalpie libre de formation du composé défini.

La combinaison de (2) et (3) conduit à

(4)
$$\frac{\overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle}}{RT} = \frac{\Delta H_{\langle AB\rangle} - T\,\Delta S_{\langle AB\rangle}}{RT\,x_{A_c}} - \frac{x_{B_c}}{x_{A_c}}\left[\ln x_B - \frac{L_{f_B}}{RT_{f_B}} + \frac{L_{f_B}}{RT}\right].$$

En remplaçant $\overline{\Delta G}_{\langle\langle A\rangle\rangle}/RT$ dans (1) par son expression tirée de (4) on obtient, avec $\rho = x_{B_c}/x_{A_c}$ et $\varphi = \ln x_A + \rho \ln (1 - x_A)$,

$$(5)\quad \varphi = \left[-\frac{\overline{\Delta H}_{((A))} + L_{f_A}}{R} + \frac{\Delta H_{\langle AB\rangle}}{R x_{A_c}} - \rho \frac{L_{f_B}}{R} \right] \frac{1}{T} + \left[\rho \frac{L_{f_B}}{RT_{f_B}} - \frac{\Delta S_{\langle AB\rangle}}{R x_{A_c}} + \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}} + \frac{\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}}{R} \right].$$

Nous avons représenté pour 22 alliages, faisant partie de la classe définie précédemment, la fonction φ (1/T). Nous avons trouvé dans tous les cas une partie linéaire très bien marquée dans un domaine fini de faible concentration en A. Ce qui souligne dans ce domaine la faible variation de $\overline{\Delta H}_{((A))}$ et de $\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}$ avec T et x_A. Par suite, pour la partie linéaire :

$$\frac{d\varphi}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \left[-\frac{\overline{\Delta H}_{\infty((A))} + L_{f_A}}{R} + \frac{\Delta H_{\langle AB\rangle}}{R x_{A_c}} - \rho \frac{L_{f_B}}{R} \right].$$

La détermination de la pente $d\varphi/d$ (1/T) permettra de calculer l'enthalpie partielle limite de A : $\overline{\Delta H}_{\infty((A))}$, si l'on connaît l'enthalpie de formation du composé défini :

$$(6)\qquad \overline{\Delta H}_{\infty((A))} = \frac{\Delta H_{\langle AB\rangle}}{x_{A_c}} - \rho L_{f_B} - L_{f_A} - R \frac{d\varphi}{d\frac{1}{T}}.$$

Pour les 22 systèmes étudiés, nous avons déterminé à l'aide de l'équation (6) les $\overline{\Delta H}_{\infty((A))}$ dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Alliage.	$\overline{\Delta H}_{\infty}$ (kcal/at-g).	Alliage.	$\overline{\Delta H}_{\infty}$ (kcal/at-g).
Ca-Sn	−42,3	Hg-*Li*	−26,7
Cd-Na	+ 3,44	*Cd*-Te	−22,7
Bi-*Ca*	− 6,4	Sn-*Te*	−18,1
Li-*Sn*	−46	Te-*Zn*	−21,3
Na-Hg	−21,7	*Sb*-K	−48,4
Li-*Pb*	−40,6	*Bi*-Li	−54,3
Al-*Sb*	−20,8	Pb-*S*	−15,1
Al-Sb	−12,9	Na-*Sb*	−48,8
Ca-Cd	−24,4	*Ca*-Tl	−12,7
Al-*La*	−46,6	*Fe*-Sb	+ 4,4
Mg-*Si*	−20,9	*Ca*-Pb	−24,6

Seules les enthalpies de mélange des alliages liquides Hg-Na sont connues expérimentalement ([4]). A partir de cette donnée, on détermine

$$\overline{\Delta H}_{\infty((Na))} = -21 \text{ kcal/at-g},$$

en bon accord avec la valeur mentionnée dans le tableau.

L'enthalpie partielle limite est un facteur caractéristique de l'interaction dans la solution métallique liquide. Son association avec un modèle

judicieux peut permettre une estimation de l'enthalpie intégrale. En particulier, si la différence des rayons atomiques entre les constituants A et B est importante et si $R_A/R_B > 1$, l'application du modèle de Van Laar [3] permettra de calculer les enthalpies intégrales pour toutes compositions.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

[1] *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3448.

[2] Les auteurs sont redevables à Mlle G. Ervas et M. C. Petot de la partie de calcul numérique de ce travail.

[3] *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

[4] F. WEIBKE et O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemie der Legirungen*, Springer, Berlin, 1943.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les complexes cyanocadmiques de quelques bases organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Kamalakar D. Gode**, transmise par M. René Fabre.

Différents dérivés azotés conduisent à des complexes cyanocadmiques. Les auteurs décrivent ceux qu'ils ont obtenus avec la pyridine, la quinoléine, l'isoquinoléine, l'aniline, la benzylamine, le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, la pipérazine, l'*o*-anisidine, l'amino-2 pyrimidine, la bétaïne et le pentétrazol.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous a décrit les complexes cyanocadmiques de quelques alcaloïdes obtenus à partir d'un réactif répondant à la formule $K_2Cd(CN)_4$. Il nous a paru intéressant de l'appliquer à différentes bases organiques, dont il nous a été possible de préparer les complexes cyanocadmiques que nous nous proposons de décrire.

La préparation a été effectuée par mélange d'une solution aqueuse d'un sel de la base légèrement acidifiée et d'un excès de réactif cadmiocyanhydrique ajusté à pH 7. Les précipités obtenus ont été purifiés par lavage avec de l'eau distillée et cristallisation dans l'eau chaude toutes les fois que celle-ci a été possible.

Au point de vue analytique, nous avons dosé le cyanogène, le cadmium et l'azote de la base, suivant les techniques précédemment décrites [1]. Toutefois, dans le cas de la pyridine et du pentétrazol, nous avons eu recours à des méthodes particulières.

Le dosage de la pyridine a été pratiqué de la façon suivante : Un poids déterminé de complexe est décomposé par NaHO 2 N, le mélange est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. La pyridine est absorbée par HCl 0,1 N et titrée pondéralement après précipitation au moyen du sel de Reinecke.

Pour le pentétrazol le complexe est traité par l'acide sulfurique dilué au 1/10e. On fait barboter de l'air pendant 1 h, le cyanogène est ainsi éliminé sous forme de HCN. On neutralise le liquide restant avec NaOH 2 N, puis on acidifie légèrement avec de l'acide acétique dilué à 1/10e. Un excès de solution de Cu_2Cl_2 est ajouté pour précipiter le pentétrazol à l'état de complexe cuivreux. On détermine l'excès de cuivre iodométriquement selon la technique de la « British Pharmacopoeia » [2].

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; ils montrent que les complexes que nous avons préparés, sont constitués par un nombre variable de molécules de cyanure de cadmium et de base organique et ne correspondent donc pas à des cadmiocyanhydrates.

Base.	Complexes.	Cd (%) calculé.	Cd (%) trouvé.	CN (%) calculé.	CN (%) trouvé.	Azote de la base (%) calculé.	Azote de la base (%) trouvé.
Quinoléine, C_9H_7N	$(A)_2$ $(B)_3$	31,40	31,33	14,53	14,77	5,86	5,20
Isoquinoléine, C_9H_7N	$(A)_2$ $(B)_3$	31,40	31,39	14,53	14,40	5,86	5,73
Aniline, C_6H_7N	$(A)_4$ $(B)_5$	40,03	40,19	18,52	18,20	6,23	6,32
Benzylamine, C_7H_9N	(A) (B)	41,39	40,92	19,15	19,22	5,15	4,97
p-diméthylaminobenzaldéhyde, $C_9H_{11}NO$	$(A)_4$ $(B)_3$	40,68	39,86	18,82	18,31	3,80	3,82
o-anisidine, C_7H_9NO	(A) (B)	39,09	39,46	18,08	17,94	4,86	4,90
Amino-2 pyrimidine, $C_4H_5N_3$	(A) (B)	43,33	43,31	20,05	20,15	16,19	16,02
Pipérazine, $C_4H_{10}N_2$	$(A)_4$ $(B)_3$	49,09	48,71	22,71	23,22	9,17	9,34
Bétaïne, $C_5H_{11}NO_2$	(A) (B)	39,92	40,04	18,47	18,48	4,97	5,06
						Base (%).	
Pyridine, C_5H_5N	(A) (B)	46,18	45,70	21,36	21,19	32,46	32,34
Pentétrazol	(A) (B)	37,15	37,60	17,18	17,07	45,67	45,44

A, $(CN)_2Cd$; B, base organique.

Conclusions. — Les bases organiques azotées sont capables de donner des complexes cyanocadmiques insolubles dont aucun ne correspond à un cadmiocyanhydrate comparable à un cuprocyanhydrate. Ils se rapprochent de la plupart des complexes alcaloïdiques précédemment étudiés.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) GODE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2738.

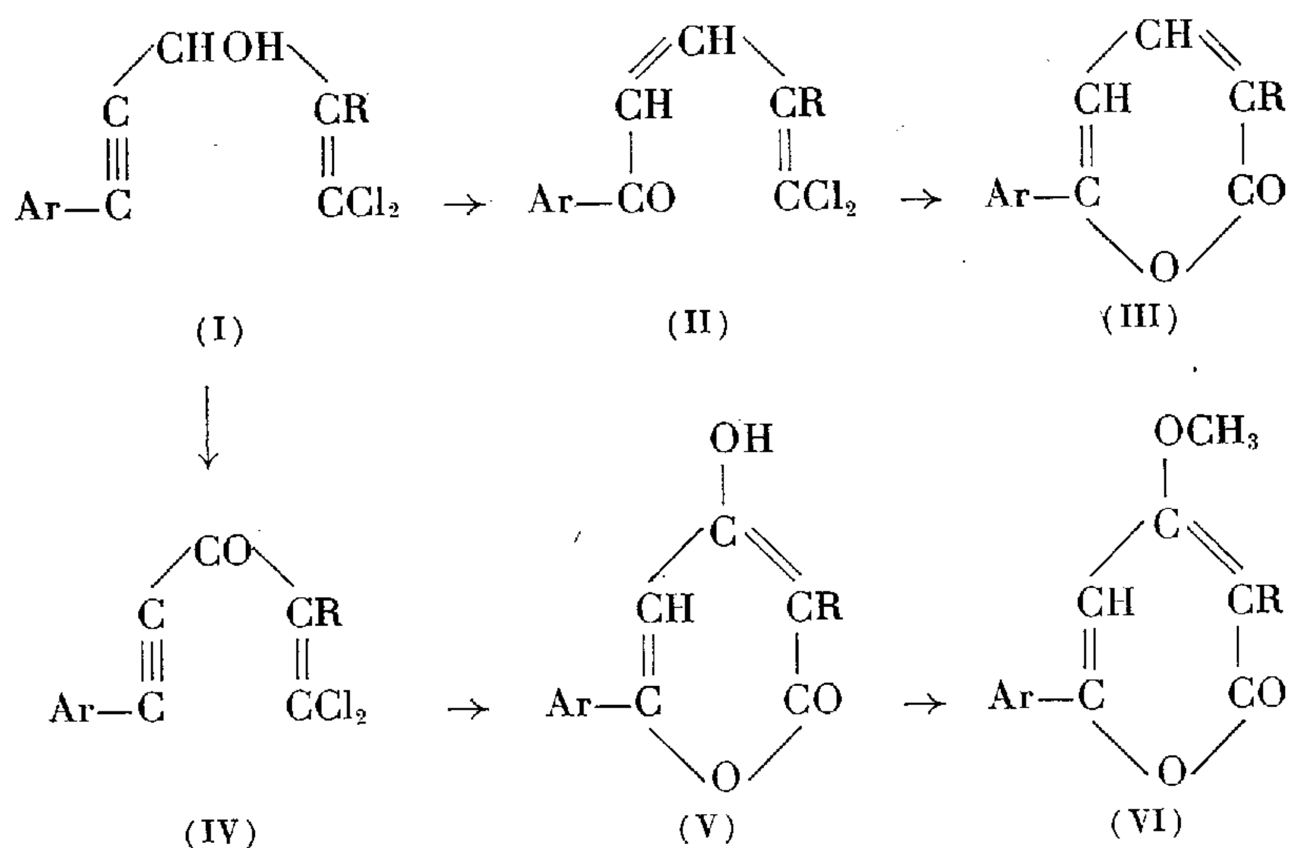
(2) *British Pharmacopoeia*, 1958, p. 366.

(*Laboratoire de Chimie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la méthoxy-4 paracotoïne et de quelques composés apparentés.* Note (*) de M. **Marc Julia** et Mlle **Claude Binet du Jassonneix**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les alcools α-acétyléniques α'-dichlorovinyliques sont oxydés en cétones qu'un traitement acide transforme en hydroxy-4 pyrones-2.

Nous avons récemment décrit [1] les synthèses de la phénylcoumaline (III, Ar = phényl, R = H) et de la paracotoïne (III, Ar = méthylènedioxy-3.4 phényl, R = H) : deux aryl-6 pyrones-2 qu'on trouve dans l'écorce de coto ou de paracoto. La méthode utilisée [2] repose sur la transposition en milieu acide de carbinols acétyléniques dichlorovinyliques tels que (I). Un court chauffage dans l'acide chlorhydrique acétique les transpose en cétones isomères dichlorobutadiéniques (II), un chauffage prolongé dans le même milieu les cyclise en (III).



Il était tentant d'essayer d'étendre cette méthode à la préparation d'α-pyrones méthoxylés en 4 dont plusieurs représentants ont été isolés dans diverses espèces naturelles. Nous avons choisi de monter au degré d'oxydation supérieur dès le début, c'est-à-dire d'oxyder les carbinols (I) en cétones (IV) et de soumettre celles-ci au traitement ci-dessus.

L'oxydation (I) → (IV) a pu être réalisée sans difficulté par action du bioxyde de manganèse [3] qui a déjà été utilisé pour préparer des cétones acétyléniques [4].

On a ainsi obtenu les cétones (IV) avec : Ar = phényl, R = H (73 %), F 20°, $C_{11}H_6OCl_2$; λ_{max}^{alcool} 311, 269 et 229 mμ, log ε 4,19, 4,08 et 4,01; DNP [5] F 217°, $C_{17}H_{10}O_4N_4Cl_2$, $\lambda_{max}^{chloroforme}$ 393 et 271 mμ, log ε 4,425 et 4,275; Ar = méthylènedioxy-3.4 phényl, R = H (95 %), F 113°, $C_{12}H_6O_3Cl_2$, λ_{max}^{alcool} 354, 262 et 212 mμ, log ε 4,16, 4,23 et 4,34;

DNP F 230-231°, $C_{18}H_{10}O_6N_4Cl_2$, $\lambda_{max}^{chloroforme}$ 396 et 270 mμ, log ε 4,48 et 4,36.

Par chauffage à reflux dans l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique la cétone (IV, Ar = phényl, R = H) a été transformée (54 %) en l'hydroxy-4 pyrone (V, Ar = phényl, R = H) F 241°, λ_{max}^{alcool} 319 mμ, log ε 4,0, λ_{max}^{nujol} 6,20 et 8 μ en bon accord avec la littérature [6].

Après action du diazométhane nous avons isolé (78 %) la méthoxy-4 phényl-6 pyrone-2 (VI, Ar = phényl, R = H) F 130° [11], λ_{max}^{alcool} 314 mμ, log ε 4,12 à côté d'une petite quantité de l'isomère méthoxy-2 phényl-6 pyrone-4 F 95°, puis 113° [11], λ_{max}^{alcool} 276 mμ, log ε 4,28.

Le traitement de la cétone IV (Ar = méthylènedioxy-3.4 phényl, R=H) par l'acide chlorhydrique dans l'acide acétique n'a pas donné l'hydroxypyrone attendue, mais les produits de dégradation : méthylènedioxy-3.4 acétophénone F 83-84°, $\lambda_{max}^{chloroforme}$ 6,1 à 6,3 μ, phénylhydrazone F 114°, ou méthylènedioxy-3.4 benzoylacétone F 91-92°, λ_{max} 235 et 333 mμ, log ε 4,06 et 4,25.

Par contre par ébullition dans l'acide acétique contenant un peu d'eau on obtient (57 %) l'hydroxypyrone (V, Ar = méthylènedioxy-3.4 phényl R = H) F 270-275°, $C_{12}H_8O_5$, λ_{max}^{alcool} 337 mμ, log ε 4,24.

La méthylation par le diazométhane l'a transformée en méthoxy-4 paracotoïne F 220-222° [11], λ_{max}^{alcool} = 337 mμ, log ε 4,10, λ_{min}^{alcool} 270 mμ, log ε 3,44, en bon accord avec la littérature [7].

La méthyl-2 dichloro-3.3 acroléine a été récemment rendue accessible à partir de l'acétone et du chloroforme [8].

Par action, du bromure de phénylmagnésium nous avons obtenu le méthyl-2 phényl-3 dichloro-1.1 propène-1 ol-3 $É_{16}$ 158°, $n_D^{21,5}$ 1,5652, $C_{10}H_{10}OCl_2$ qui a été transformé par ébullition dans l'acide chlorhydrique et l'acide acétique en acide α-méthylcinnamique (81 %) F 81° seul ou mélangé à un échantillon authentique [9].

Par action du bromure de phényléthynylmagnésium on a obtenu l'alcool (I, Ar = phényl, R = méthyl) 89 %, F 59°, $C_{12}H_{10}OCl_2$.

Cet alcool a été transformé : 1° d'une part en acide méthyl-2 phényl-5 pentène-2 yne-4 oïque, 48 %, F 138°, $C_{12}H_{10}O_2$, λ_{max}^{alcool} 296 et 309 mμ, log ε 4,4 et 4,34, par ébullition avec un peu d'acide sulfurique dans le dioxanne d'après [10]; 2° d'autre part, comme son homologue non méthylé, en dichloro-1.1 méthyl-2 phényl-5 pentadiène-1.3 one-5 (II, Ar = phényl, R = méthyl) 85 %, F 84°, $C_{12}H_{10}OCl_2$, λ_{max}^{alcool} 306 mμ, log ε 4,35; DNP, F 192°, $C_{18}H_{14}O_4N_4Cl_2$, $\lambda_{max}^{chloroforme}$ 395 mμ, log ε 4,53, puis en méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 (III, Ar = phényl, R = méthyl), 83 %, F 90°, $C_{12}H_{10}O_2$, λ_{max}^{alcool} 333 mμ, log ε 4,23; 3° enfin par oxydation au bioxyde de manganèse en cétone (IV, Ar = phényl, R = méthyl) F 25°, 94 %, $C_{12}H_8OCl_2$, λ_{max}^{alcool} 301,5 et 225 mμ, log ε 4,17 et 4,02, DNP, F 190°, $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2$,

$\lambda_{max}^{chloroforme}$ 389 mμ, log ε 4,48 qui a été cyclisée par l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique en hydroxy 4-pyrone (V, Ar = phényl, R = méthyl) (40 %), F 275°, $C_{12}H_{10}O_3$, λ_{max}^{alcool} 237 et 327 mμ, log ε 4,19 et 4,09.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) M. JULIA et J. BULLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 23.

(2) M. JULIA et J. BULLOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 474.

(3) *Quart. Rev.*, 13, 1959, p. 61.

(4) K. R. BHARUCHA, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2446.

(5) Abréviations : SC, semicarbazone; DNP, dinitro-2.4 phénylhydrazone.

(6) D. HERBST, W. B. MORS, O. R. GOTTLIEB et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2427.

(7) W. B. MORS, O. R. GOTTLIEB et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4507.

(8) D. G. KUNDIGER, H. PLEDGER et L. E. OTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6659; D. G. KUNDIGER et G. F. MORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5988.

(9) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 31, 1877, p. 388.

(10) M. JULIA et J. BULLOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1828.

(11) Non abaissé avec un échantillon authentique aimablement fourni par le Professeur C. Djerassi.

(*E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Étude thermique de la zunyite de Béni-Embarek.* Note (*) de M. **Guy Turco**, transmise par M. Louis Royer.

Processus de décomposition de la zunyite étudié par analyse thermique différentielle et analyse thermopondérale. La nature des produits de la réaction (mullite et quartz), ainsi que les conditions de leur formation sont mises en évidence par analyse chimique et analyse radiocristallographique.

1. Gossner et Musgnug ([1]) ont étudié la zunyite de Zuni Mine au four électrique par une méthode discontinue entre 300 et 810°C. Leurs résultats montrent une perte totale de 14,64 % localisée vers 600°C (9,51 %). Ils ont conclu à une liaison forte quant à l'eau du minéral avec dissociation de celui-ci entre 500 et 600°C.

Vermaas ([2]) a vérifié sur la zunyite de Postmasburg la formation de mullite $3\ Al_2O_3$, $2\ SiO_2$ à 1100°C et l'absence de fluor dans le résidu.

Il m'a paru utile d'entreprendre l'étude thermique complète de la zunyite en utilisant le minéral provenant de Béni-Embarek précédemment décrit.

2. Analyse thermique différentielle. — La courbe reproduite montre plusieurs phases dans l'évolution thermique de la zunyite :

a. de la température ambiante jusqu'à 775°C : pas d'accident remarquable;

b. vers 800°C : brusque crochet endothermique correspondant à un important départ des constituants volatils (OH^-, F^-, Cl^-);

c. vers 900°C : retour de la courbe à l'horizontale annonçant la fin de la réaction de décomposition;

d. vers 850°C : accident exothermique dont l'interprétation sera donnée plus loin.

3. Analyse thermopondérale. — J'ai utilisé deux méthodes de travail dont les détails expérimentaux seront donnés ailleurs.

a. Méthode dynamique. — La courbe reproduite en trait plein est celle obtenue dans la quasi-totalité des expériences. En pointillé, j'ai tracé une courbe « anormale » obtenue dans quelques expériences et qui fait l'objet d'une étude particulière actuellement en cours.

L'examen de ces courbes en liaison avec les résultats d'analyses chimiques et les contrôles radiocristallographiques correspondants, conduit aux faits suivants :

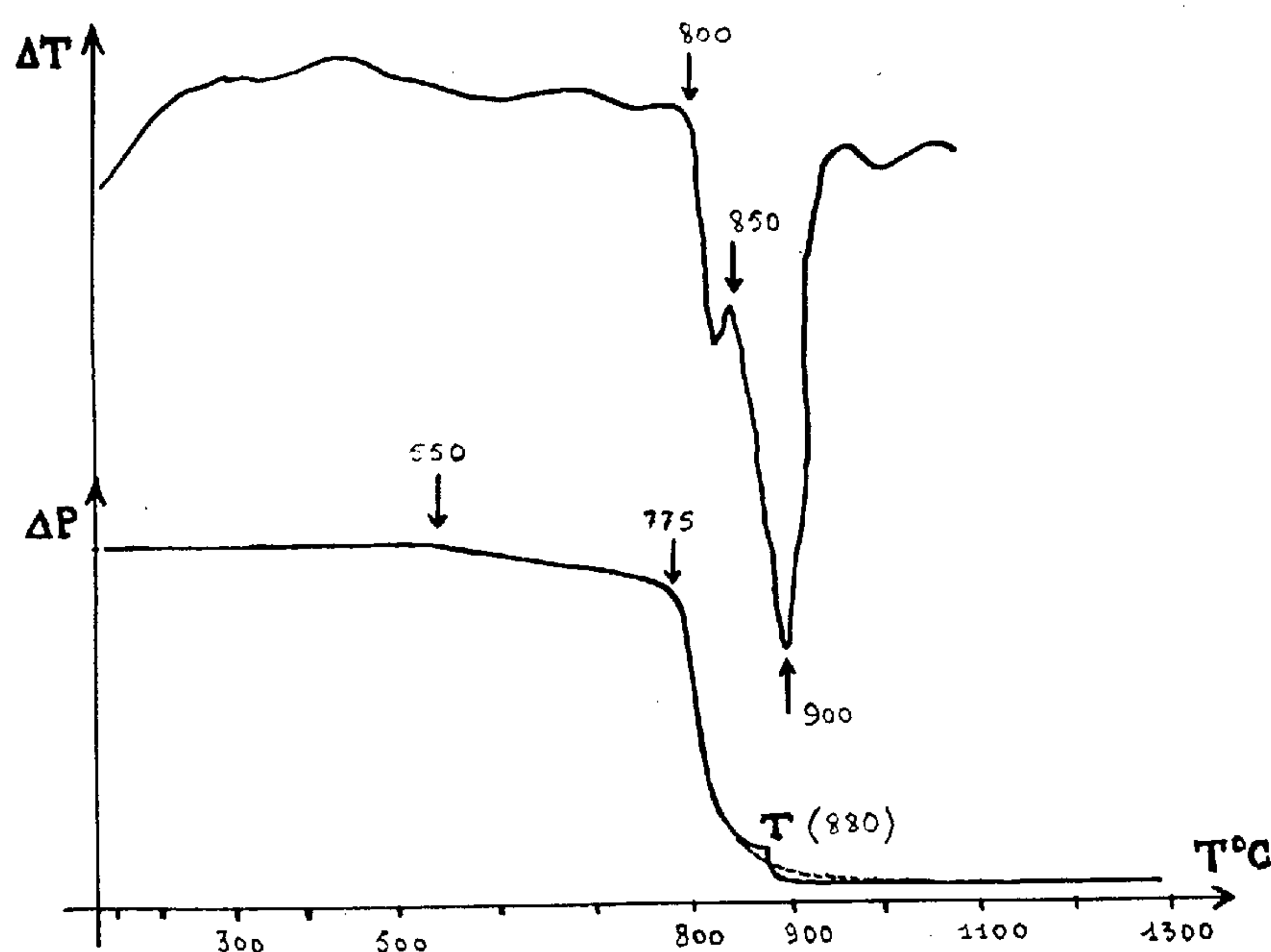
1° La perte totale enregistrée est de 17,56 % (moyenne de plusieurs séries d'expériences). L'analyse chimique donne par addition des pourcentages d'éléments volatils : 17,58 %. L'accord est excellent et l'on doit conclure que la thermolyse entraîne le départ complet et exclusif de ces éléments volatils; ceci est confirmé par l'analyse chimique qualitative et quantitative du résidu.

2° Différents stades sont visibles sur les courbes :

De la température ambiante jusqu'à 550°C, la perte de poids est lente et très faible (inférieure à 1 %).

Entre 550 et 775°C, la pente de la courbe augmente indiquant le démarrage de la réaction de décomposition (perte : 3,7 %).

A 775°C, changement brutal de courbure; la vitesse de réaction reste sensiblement constante et élevée jusqu'à 850°C (perte : 10 %).



A 850°C, ralentissement de la réaction. L'achèvement de la décomposition se produit alors suivant deux processus différents : suivant le premier, on observe à 880°C un changement brutal de courbure (point T); la réaction prend un caractère explosif et à 900°C la courbe rejoint pratiquement l'horizontale. Ce mode de décomposition correspond à la quasitotalité des expériences. Suivant le second processus : le ralentissement est à 850°C, moins prononcé et la réaction s'achève selon une courbe régulière dépourvue de points anguleux analogues à T et qui se prolonge au-delà de 1000 °/C.

L'analyse chimique et les radiogrammes de poudre n'ont pas mis en évidence une différence quant au produit final obtenu.

3° Les radiogrammes de poudre correspondant aux produits de la thermolyse ne montrent pas de modification fondamentale jusqu'à 775°C.

A 800°C j'ai noté l'apparition discrète des anneaux les plus intenses de la mullite et un renforcement proportionnel des anneaux dus au quartz.

A 880°C les anneaux dus aux plans (111) de la zunyite disparaissent brutalement et le spectre de la mullite est alors extrêmement net. Je donnerai ailleurs des détails sur cette étude radiocristallographique.

b. Méthode statique. — J'ai porté des quantités de zunyite à diverses températures :

1° A 600°C : la perte de poids a été de 6,80 % après 120 h. Le radiogramme de poudre correspond à celui de la zunyite sans modification.

2° A 700°C : la perte de poids a été de 16,38 % après 63 h. Le radiogramme de poudre montre la présence de mullite et la permanence des anneaux intenses de la zunyite. Toutefois le paramètre de la zunyite mesuré d'après (111) subit une faible contraction : il passe de 13,97 à 13,44 Å.

3° A 800°C : la perte de poids a été de 17,27 % après 6 h. Le radiogramme de poudre ne montre plus que la présence exclusive de mullite.

4. CONCLUSIONS PRATIQUES. — *a.* A aucun moment, on observe une amorphisation de la masse pendant la décomposition. La phase $\gamma . Al_2O_3$ n'apparaît pas comme stade intermédiaire. Ce fait expérimental rejoint l'hypothèse avancée par Comeforo, Fisher et Bradley ([3]) dans l'étude de la mullitisation de la kaolinite.

b. La mullite se forme à température relativement basse (700°C). La présence de fluor agissant comme minéralisateur explique ce résultat en accord avec les travaux récents de Okuda ([4]) sur la kaolinite.

c. Le point T à 880°C sur la courbe A. T. P. doit être rapproché du pic exothermique situé à 845°C sur la courbe A. T. D. Le phénomène responsable de ces accidents expérimentaux semble être la cristallisation massive de la mullite après une période d'apparition des germes (surfusion à l'état solide) avec destruction concomitante totale de ce qui subsiste encore du réseau cristallin de la zunyite.

d. La transformation de la zunyite en mullite se fait donc en deux étapes. Dans la première, il y a destruction partielle du réseau de la zunyite (départ de la plus grande partie des constituants volatils) et « nucléation » de la mullite. Dans la seconde, il y a croissance de germes de la mullite avec destruction totale du réseau de la zunyite.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) GOSSNER et MUSGNUG, *Centr Min. Geol. Pal.*, A, 1926, p. 149.

([2]) F. H. S. VERMAAS, *Amer. Min.*, 37, 1952, p. 960.

([3]) COMEFORO, *Amer. Ceram. Soc.*, 31, 1948, p. 254-259.

([4]) OKUDA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, n° 4, 1960, p. 560-561.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Alger.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur les dérivés halogénés en position (4) du nitro-1 naphtalène : isomérie et polymorphisme.* Note de M. **Claude Brassy**, Mme **Françoise Pinçon** et M. **Félix-Jean Taboury**, présentée par M. Jean Wyart.

L'examen au microscope de la fusion et de la cristallisation sur platine chauffante de Köfler [1] et l'étude radiocristallographique par la méthode de Debye et Scherrer [2] ont permis de confirmer l'existence de deux formes isomères du chloro-4 nitro-1 naphtalène, de montrer l'existence de deux formes cristallines isomères du bromo-4 nitro-1 naphtalène, de prouver enfin l'existence de deux séries isotypes dans la collection complète des dérivés halogénés en (4) du nitro-1 naphtalène. L'examen de ces deux séries isotypes, suggère une interprétation structurale dans le cadre d'une isomérie particulière mettant en jeu la rotation du groupe nitro ou son immobilité.

Les deux isomères du chloro-4 nitro-1 naphtalène. — Franzen et Helvert [3] obtinrent deux formes, l'une en aiguilles jaune pâle fondant à 85°C et l'autre en aiguilles jaune vert fondant à 64°C. Bassilios et Shawky [4] précisèrent dans quelles conditions le dérivé fondant à 64° pouvait être obtenu.

Ces deux formes ne sont pas des variétés polymorphiques d'une même espèce. On sait en effet d'après Tarrago [5] que le liquide provenant de la fusion d'une espèce ne peut pas donner de cristaux de l'autre forme. Chaque cristal donne un liquide différent. Il s'agit d'une isomérie au sujet de laquelle il faut exclure l'isomérie de position. Seules, les positions (1) et (4) sont en cause, puisque chez l'une et l'autre des deux espèces le remplacement du chlore par un groupement NH_2 conduit à la même nitroamine.

Les deux formes cristallines du bromo-4 nitro-1 naphtalène. — Jusqu'à ce jour il n'était connu qu'une seule forme cristalline du dérivé bromé homologue, fondant à 86°. Nous avons décelé une seconde variété cristalline fondant à 71° et prenant naissance à partir du liquide fourni par la fusion de la forme précédente anciennement connue.

On aurait pu croire par conséquent, à un simple cas de polymorphisme. Mais nous avons pu montrer que ces deux formes cristallines du bromo-4 nitro-1 naphtalène sont apparentées respectivement à chacune des deux formes cristallines du chloro-4 nitro-1 naphtalène qui viennent d'être décrites. On se trouve donc dans le cas du dérivé bromé, en présence de la même isomérie qui caractérise le dérivé chloré. En effet l'amorçage du liquide bromé surfondu par des cristaux du chloro-4 nitro-1 naphtalène F 85° aboutit à une cristallisation complète sous forme de cristaux du dérivé bromé fondant à 86°. Inversement l'amorçage par l'isomère chloré F 64°

aboutit à une cristallisation complète sous forme de cristaux du dérivé bromé F 71°. Il n'existe qu'un seul liquide bromé, et s'il est possible de prouver que les deux variétés moléculaires qu'il peut donner par cristallisation sont présentes dans ce liquide, on pourra alors parler de « tautomérie » pour le dérivé bromé.

Ce point de vue se trouve confirmé par la très grande analogie constatée chez les spectres de Debye-Scherrer des formes apparentées, c'est-à-dire des couples : chloré F 85° et bromé F 86°; chloré F 64° et bromé F 71°.

Existence de deux séries isotypes. — Nous avons pu mettre en évidence deux séries isotypes plus larges.

Première série : Fluoré F 80°; chloré F 85°; bromé F 86°.

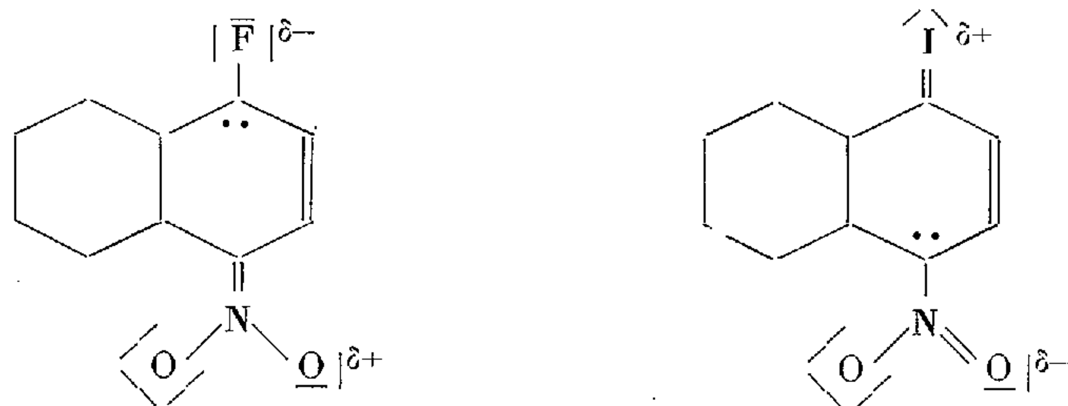
Deuxième série : chloré F 64°; bromé F 71°; iodé F 123°.

Cette classification a été obtenue par la méthode de l'amorçage des cristallisations. Tout liquide en surfusion provenant de la fusion d'un dérivé de la première série cristallise par l'apport d'un germe cristallin de l'un quelconque des dérivés du même groupe. Il en est de même pour la deuxième série. Aucun amorçage n'a été observé jusqu'ici d'un groupe à l'autre.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude des spectres de Debye-Scherrer. Dans la première série l'isotypie ne s'accompagne que de faibles variations des paramètres linéaires et très probablement d'un seul de ces paramètres. Dans la deuxième série, les variations sont plus importantes, à tel point que pour le dérivé iodé il devient difficile de parler d'une analogie de maille. Il ne reste dans ce cas qu'une épitaxie probablement monodimensionnelle.

Interprétation. — Les hypothèses suivantes expliquent les faits tels qu'ils sont connus actuellement. Dans une série, la première, le groupe nitro serait fixe et disposé dans le seul plan de symétrie de la molécule. Dans l'autre, ce groupe serait susceptible de tourner autour de la liaison carbone-azote qui le relie au noyau naphtalénique.

La rotation libre du groupe nitro se manifesterait dans la deuxième série pour laquelle on note les mailles les plus grandes. Dans cette série la liaison carbone-azote serait simple. Les schémas suivants sont en accord avec ce point de vue.



La cause essentielle de ce phénomène serait localisée dans l'existence de deux centres électronégatifs antagonistes aux deux extrémités d'une

diagonale d'un cycle avec l'halogène d'une part et le groupe nitro d'autre part. Le groupe nitro rassemblant des atomes peu électronégatifs peut contrebalancer l'effet d'un halogène. L'électronégativité relative de ces deux centres varie avec la nature de l'halogène et de ce fait une inversion de polarité peut se manifester. Ainsi dans la première série l'halogène représenterait le pôle négatif, alors qu'il constituerait le pôle positif dans la deuxième série. La conséquence immédiate de cette situation serait un glissement général du système d'électrons délocalisés vers l'un ou l'autre pôle. Le carbone d'appui du groupe nitro pourrait se voir ainsi doté soit d'une charge locale en électrons délocalisés voisine de l'unité, soit voisine de deux. Dans ce dernier cas, la conjugaison avec les atomes voisins se trouve bloquée et le groupe nitro se trouverait libre de tourner autour de son axe carbone-azote.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ce cas d'isomérie dont il est possible de trouver d'autres exemples. Nous nous proposons en particulier d'entreprendre l'étude détaillée des structures citées.

(1) Mme F. PINÇON, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1961.

(2) C. BRASSY, *Thèse IIIe cycle*, Poitiers, 1961.

(3) FRANZEN et HELVERT, *Ber. dsch. Chem. Ges.*, 53, 1920, p. 319.

(4) H. S. BASSILIOS, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1951, p. 651; H. S. BASSILIOS et L. SHAWKY, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 1022; H. S. BASSILIOS et L. SHAWKY, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1954, p. 151.

(5) Mme G. TARRAGO, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1955.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *Existence d'un dôme villafranchien dans la région de Koro-Toro (République du Tchad).* Note (*) de M. **Jacques Barbeau**, présentée par M. Camille Arambourg.

Entre Koro-Toro et Télis (16e et 15e parallèles) la vallée du Bahr-el-Gazal est délimitée par des falaises, celles de la rive Ouest, nettes et bien dégagées, dominent le fond de la vallée de 15 à 20 m alors que celles de la rive Est, ensablées, n'offrent que de rares affleurements.

L'étude détaillée de ces falaises montre un pendage net vers le Sud-Ouest, donc dans le sens de la vallée, qui de Massakory à Koro-Toro est Sud-Ouest-Nord-Est; ce pendage faible est de l'ordre de 5 à 6° et les couches se superposent en contact normal de Koro-Toro jusque vers Beurkiat, 120 km au Sud-Ouest, le sable éolien masquant ensuite les deux rives.

Les données stratigraphiques et chronologiques sont inégales. Au Nord de Koro-Toro l'erg du Djourab recouvre tous les affleurements; mais en suivant la piste de Largeau, tout d'abord vers le Nord-Ouest jusqu'à Kizimi (point où la vallée du Bahr-el-Gazal disparaît après s'être estompée), puis vers le Nord-Est, on entre dans les dépressions du Sud-Borkou, anciens lacs asséchés recouverts par des alluvions du Quaternaire moyen et récent. Dans la région même de Koro-Toro, à l'Ouest et surtout à l'Est de ce poste, une série de gîtes fossilifères datant très nettement de la base du Villafranchien, que j'ai découverts d'abord avec J. Abadie puis avec Y. Coppens ([3]), ([4]), montrent qu'il y a dans cette zone un dôme d'origine tectonique; en effet l'alignement de ces gîtes est Nord-Ouest-Sud-Est, ce qui caractérise la tectonique ancienne observée dans le Tibesti et le Djado. Une campagne d'aéromagnétisme entreprise par le B.R.P. en 1960 confirme l'existence de ce dôme.

Si nous connaissons l'âge exact des formations de la région de Koro-Toro, nous n'avons par contre plus rien avant le Quaternaire récent, sub-actuel, qui est représenté par les limons gris foncé qui tapissent le fond de la vallée du Bahr-el-Gazal où ils ont été surcreusés. La faune qu'on y trouve, soit dans ces limons, soit dans des lentilles de sables fluviatiles blancs, fins, intercalées dans les précédents, soit dans les placages de diatomites, est actuelle (*Loxodonta africana, Hippopotamus amphibius*, des Lamellibranches et Gastéropodes divers, etc.). Les habitats situés au sommet des falaises du Bahr-el-Gazal et sur les petites buttes de la vallée livrent des débris de poteries, dont on retrouve des fragments emballés dans les limons; elles sont de l'âge du fer ([1]).

Malgré cette lacune chronologique, on peut donc affirmer qu'on a une coupe d'une partie importante du Quaternaire allant de la base du Villafranchien à Koro-Toro jusqu'aux formations gréseuses qui affleurent à Beurkiat (connues sous le nom de grès de Tchitchélli) d'âge indéterminé.

Cette succession de formations ne représente donc qu'une partie du Quaternaire; la puissance de l'ensemble est d'environ 66 m. Ce sont des argiles grises, blanches ou vertes souvent gypsifères, alternant avec des bancs de sables éoliens ou fluviatiles et quelques couches de diatomites massives ou en plaquettes. Les grès de Tchitchélli se présentent en masses rognonneuses à grain généralement fin, à ciment siliceux, plus rarement calcaire; en dehors de la vallée du Bahr-el-Gazal, où ils recouvrent des terrasses, on les retrouve de part et d'autre, jusqu'au Goz Kerki vers l'Est et jusque dans l'Eguéï vers l'Ouest (à El Méssir et Tchoutchoutougou notamment); ils semblent jalonner un rivage fossile correspondant à un niveau ancien du lac Tchad plus bas que celui qui avait pour rives le Goz Kerki et le Manga; ce dernier stade correspond à l'extension la plus vaste du lac Tchad qu'on connaisse et daterait soit de la fin du Tertiaire, soit du Villafranchien ([2]). A Bilala-Lafkha, une centaine de kilomètres au Sud-Est de Beurkiat, j'ai pu observer dans un puits que les grès de Tchitchélli surmontent les grès dits des Soulia Kecherda, dont ils sont séparés par 6 cm de sables et sables argileux. Ces grès des Soulia Kecherda, de teinte vert foncé à ciment calcaire parfois très abondant, ont été observés dans tous les puits de la région des Soulia Kecherda à hauteur de Salal (juste au Sud du 15e parallèle entre le Bahr-el-Gazal et le Goz Kerki), à une profondeur de 20 à 25 m. Leur âge est inconnu, mais il s'agit vraisemblablement de dépôts lacustres quaternaires. Ce qui précède représente les seules données sûres que nous ayons sur la stratigraphie et la chronologie des abords orientaux du lac Tchad.

L'existence de ce dôme de Koro-Toro semble militer en faveur d'une origine tectonique de la vallée du Bahr-el-Gazal, dont le tracé est rectiligne de Massakory aux environs immédiats de Koro-Toro où elle change de direction 5 km à l'Est de ce poste. Donc sur près de 400 km cette vallée conserve une orientation Sud-Ouest-Nord-Est d'une rigueur étonnante dans un pays aussi plat où rien ne l'empêchait de divaguer. Bien plus, s'il y a changement de direction près de Koro-Toro, la nouvelle orientation de la vallée, Sud-Est-Nord-Ouest, est à 90° de la précédente et correspond comme elle aux axes tectoniques anciens auxquels il a été fait allusion plus haut. Pourtant, deux sondages de recherche hydrogéologique exécutés de part et d'autre de Salal et poussés jusqu'au socle, montrent que celui-ci se trouve à une profondeur de 300 m environ et que sous une couverture très meuble de sables et argiles, il revêt l'allure d'un plateau régulier en faible pente vers le Sud-Ouest. Si ce dernier point est un rappel à la tectonique, il est cependant difficile d'admettre celle-ci comme origine de la vallée, car même si ces formations sédimentaires ont été bousculées, leur peu de résistance à l'action érosive de l'eau ne permet pas de leur attribuer un rôle directeur dans son tracé ultérieur. L'explication pourrait être tout autre : lors de son extension maximale (mentionnée ci-dessus) le lac Tchad occupait toute la zone sableuse basse entre le Goz Kerki et l'erg ancien

du Manga; traversant cette zone, un chenal déprimé canalisait les échanges entre les lacs du Sud-Borkou et les zones profondes du lac Tchad situées plus au Sud. Du fait du courant la sédimentation devait se faire préférentiellement de part et d'autre de ce chenal. Lors des derniers pluviaux, moins abondants, les eaux libres occupant des surfaces plus restreintes le niveau de base était situé plus bas, ce qui a provoqué le creusement de la vallée actuelle dans ce chenal où l'écoulement était déjà rassemblé. L'énorme superficie recouverte par les eaux s'étendait en effet du Sud du Tibesti jusqu'aux environs de Bongor et Archambault vers le Sud et était donc soumise à des climats différents; les crues alimentées par les pluies dans le Sud-Borkou et les lobes méridionaux du lac Tchad se situaient donc à des périodes différentes, ce qui explique les échanges faits par l'intermédiaire de ce chenal : il rétablissait l'équilibre entre ces deux masses d'eau en coulant tantôt du Tchad vers le Sud-Borkou, tantôt dans le sens inverse.

L'existence du dôme de Koro-Toro permet d'affirmer que la vallée du Bahr-el-Gazal, *dans son aspect actuel* tout au moins, est post-Villafranchienne puisqu'elle recoupe ces formations près de Koro-Toro. Il est d'ailleurs possible que lors de sa mise en place, au Villafranchien probablement, ce dôme ait formé un seuil, qui sans interrompre complètement la communication entre les lacs du Sud-Borkou et le lac Tchad, en ait tout au moins réduit l'ampleur, ne lui ait même peut-être permis de se faire que saisonnièrement. Ceci pourrait avoir eu d'importantes conséquences sur la répartition de la faune et de la flore.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) G. Bailloux, *Mission des confins du Tchad*, Rapport préliminaire C. N. R. S., 1958.

(2) J. Barbeau, *Bull. Serv. Géol.* Brazzaville, 1959 (sous presse).

(3) J. Abadie, J. Barbeau et Y. Coppens, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3328.

(4) Y. Coppens, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2385.

RADIOGÉOLOGIE. — *Analyse de traces de thorium dans quelques minéraux uranifères français.* Note (*) de MM. **René Coppens**, **Georges L. Durand** et **Kazuhisa Nozawa**, présentée par M. Marcel Roubault.

Les auteurs exposent une méthode d'analyse précise et rapide de traces de thorium. Ils donnent un tableau de résultats portant sur quelques pechblendes françaises. Il ressort d'une étude plus particulière du gîte des « Bois noirs » que le thorium apparaît lié à l'uranium dans les minéraux riches mais qu'il doit exister sous forme de minéral défini lorsque la teneur en uranium est inférieure à 6 % environ.

Pour doser les traces de thorium, la méthode suivante a été utilisée. Les échantillons broyés au mortier d'agate sont dissous, à chaud, dans HNO_3 (1/1) et la solution, filtrée pour éliminer SiO_2, est évaporée à sec. On reprend par HCl, 10 N, la solution passe sur une colonne échangeuse (Dowex 1 X) qui retient l'uranium et certains cations (Zr, Fe, ...) gênants pour la colorimétrie du thorium par le « thoron » [1]. Celle-ci est ensuite lavée plusieurs fois par HCl, 10 N et les solutions sont mélangées.

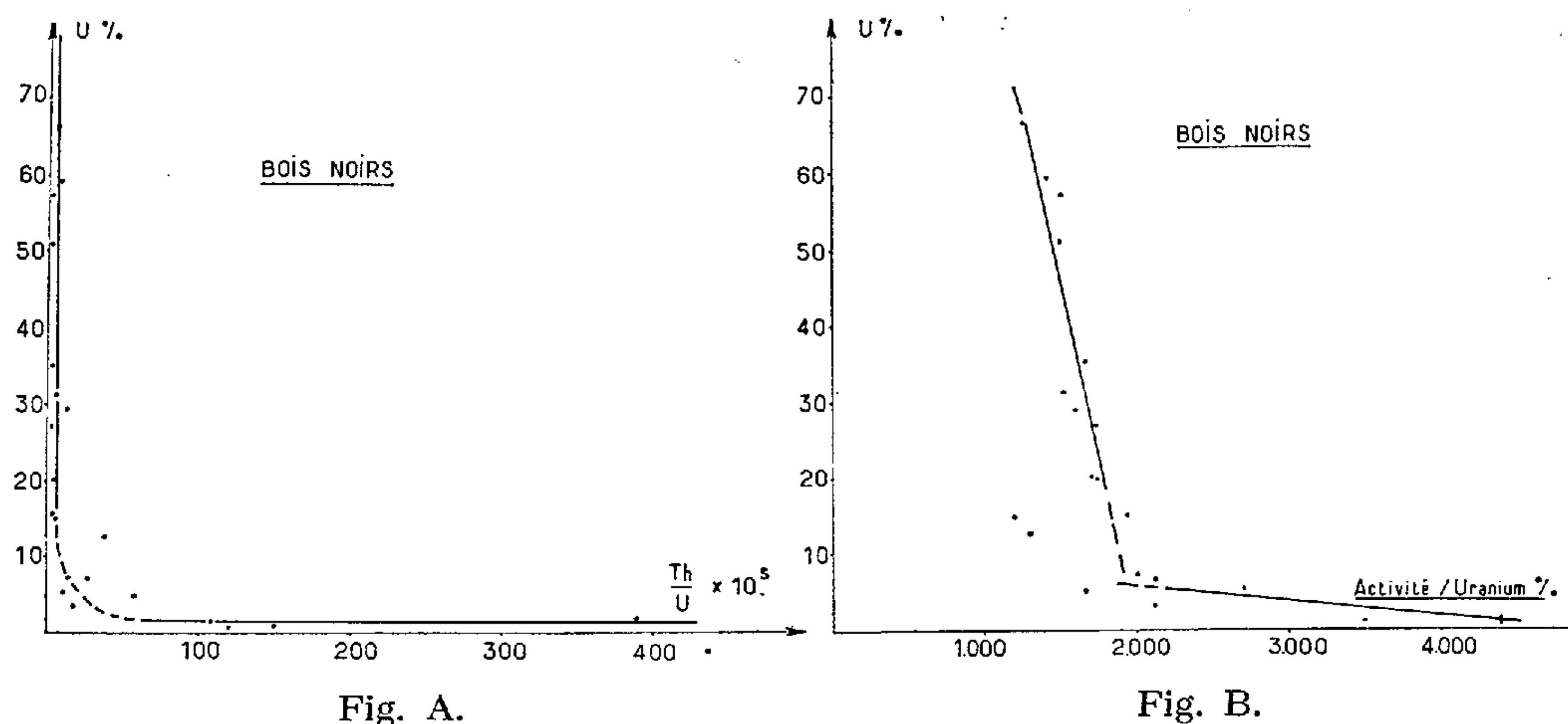


Fig. A. Fig. B.

Ces solutions, évaporées à sec pour éliminer HCl sont reprises par HNO_3 (à pH 1,0). La solution nitrique est traitée par une solution benzénique de TTA (thénoïltrifluoracétone) pour extraire le thorium. La phase organique est reprise par HCl, 2 N. Le thorium ainsi obtenu pur peut être dosé par colorimétrie. Cette méthode classique est complétée par un autoradiotraçage des solutions de thorium qui permet d'évaluer les pertes subies en cours d'analyse et de corriger rigoureusement les résultats.

En pareil cas, certains auteurs [2] ajoutent une solution de UX_1 et mesurent l'activité du descendant UX_2, celle-ci étant nettement plus forte (E_{max} : 2,32 MeV) que celle de UX_1 (E_{max} : 0,192 MeV).

Or, dans les minéraux étudiés, la quantité de UX_1 provenant de l'uranium est très largement suffisante pour servir de radiotraceur. En outre l'uranium

est en équilibre avec ses descendants, ce qui permet de calculer la quantité théorique d'UX_1 et d'UX_2 et l'activité correspondante. On peut ainsi, compte tenu du rendement du compteur, déterminer la quantité de thorium fixé par la colonne. Celle-ci, voisine de 10 % ne peut être diminuée par la multiplication des lavages. La méthode, appliquée à quelques pechblendes françaises (teneur en uranium par polarographie) a donné les résultats suivants :

Échantillons.		U %.	Th %.	Th/U.10^{-5}.	Activité (c/mn).	Activité/U.
Bois noirs	C.1..........	51,0	0,000 7	1,37	76 100	1 492
»	C.2..........	29,2	0,003 8	13,01	47 000	1 609
»	C.3..........	3,6	0,000 7	19,44	7 600	2 111
»	501.1.........	59,6	0,004 2	7,04	84 000	1 409
»	501.2.........	35,38	0,000 9	2,54	58 600	1 656
»	501.3.........	5,39	0,000 6	11,13	14 700	2 727
»	501.4.........	0,25	0,000 3	120	1 100	4 400
»	512.1.........	66,7	0,004 0	6,00	84 000	1 259
»	512.2.........	31,4	0,002 1	6,68	48 000	1 528
»	512.3.........	6,6	0,001 8	27,3	14 000	2 121
»	CH.1.........	15,0	0,000 8	5,33	18 000	1 200
»	CH.2.........	4,6	0,002 7	58,69	7 600	1 652
»	CH.3.........	1,88	0,007 3	388,3	–	–
»	528.1.........	20,0	0,000 8	4,00	34 700	1 735
»	528.2.........	7,4	0,001 0	13,51	10 000	1 351
»	528.3.........	1,0	0,001 5	150	3 500	3 500
»	902.1.........	12,3	0,004 7	38,21	16 000	1 300
»	902.2.........	1,2	0,001 3	108,3	5 400	4 500
»	902.3.........	0,05	0,000 8	1 600,0	975	19 500
»	304.1.........	57,2	0,000 9	1,57	86 000	1 503
»	304.2.........	27,3	0,001 0	3,66	48 000	1 758
»	304.3.........	15,4	0,000 7	4,54	30 000	1 948
Ecarpière	E.2..........	70,77	0,001 4	1,98	–	–
»	E.3..........	58,5	0,001 2	2,05	–	–
Commanderie	CO.3.........	61,2	0,005 9	9,64	–	–
»	CO.4.........	55,6	0,002 8	5,03	–	–
Margnac	MA.1.........	58,0	0,001 1	1,90	–	–
»	MA.4 *bis*......	47,1	0,003 3	7,00	–	–
»	MA.5.........	53,7	0,003 5	6,51	–	–
Sagnes	S.2 *bis*.......	64,0	0,001 9	2,97	–	–
»	S.4..........	60,0	0,001 8	3,00	–	–
Brugeaud	B.16.........	32,6	0,005 8	17,8	–	–
»	B.18.........	63,6	0,001 6	2,51	–	–
Tenelles	TE..........	54,6	0,001 2	2,2	–	–

La teneur en thorium est toujours faible ($\leq 73.10^{-6}$ g/g) mais sauf pour un échantillon, nettement supérieure à la teneur en isotopes du thorium de la famille de l'uranium.

L'étude des minerais des Bois noirs présente un intérêt particulier. Les prélèvements ont été effectués à divers niveaux de la mine pour examiner les variations isotopiques éventuelles de la composition isotopique du plomb. Les échantillons ont été traités pour éliminer la galène et la purifi-

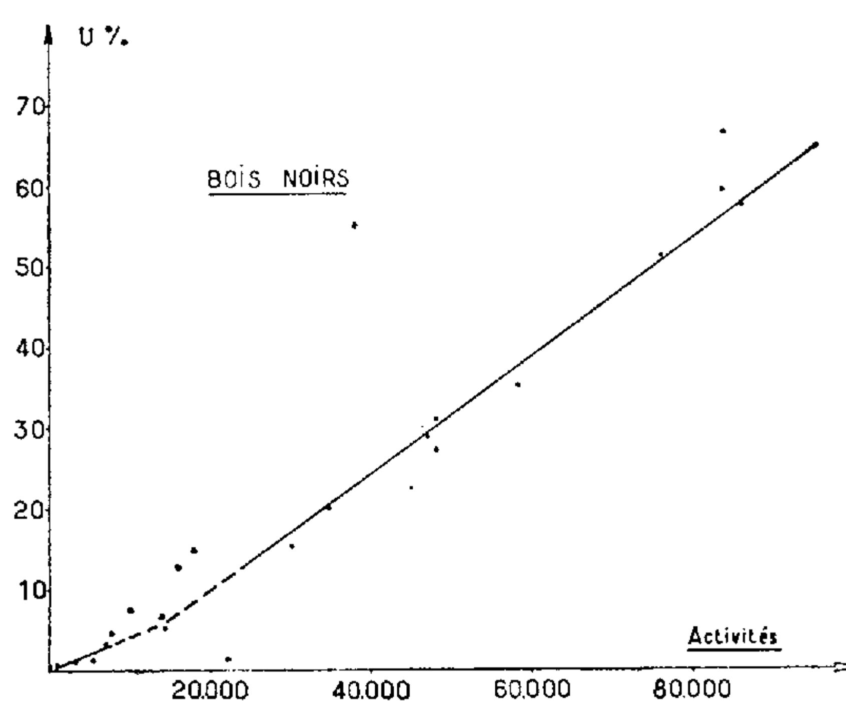


Fig. C.

cation a été suivie par comptage radioactif d'un volume standard (5e colonne du tableau). Un diagramme teneurs en uranium et coups par minute montre qu'il n'y a pas proportionnalité : les minéraux pauvres en uranium sont relativement plus actifs que les minéraux riches, la cassure se produisant vers 6 % d'uranium. Le diagramme $Th/U.10^{-3}$ et teneurs en uranium (ou coups/mn) laisse également apparaître une cassure vers 6 % U.

Pour des teneurs en $U > 6$ %, le rapport Th/U devient constant. Le thorium pourrait remplacer isomorphiquement l'uranium. Au contraire, pour des teneurs < 6 % U, le thorium existerait à l'état de minéral individualisé. Les méthodes physiques employées ne permettent pas une séparation absolue des phases, ce qui explique l'approximation de la valeur de 6 %.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(1) « Thoron » : sel sodique de l'(o-arsénophénylazo)-2 naphtol-3.6 disulfonique.

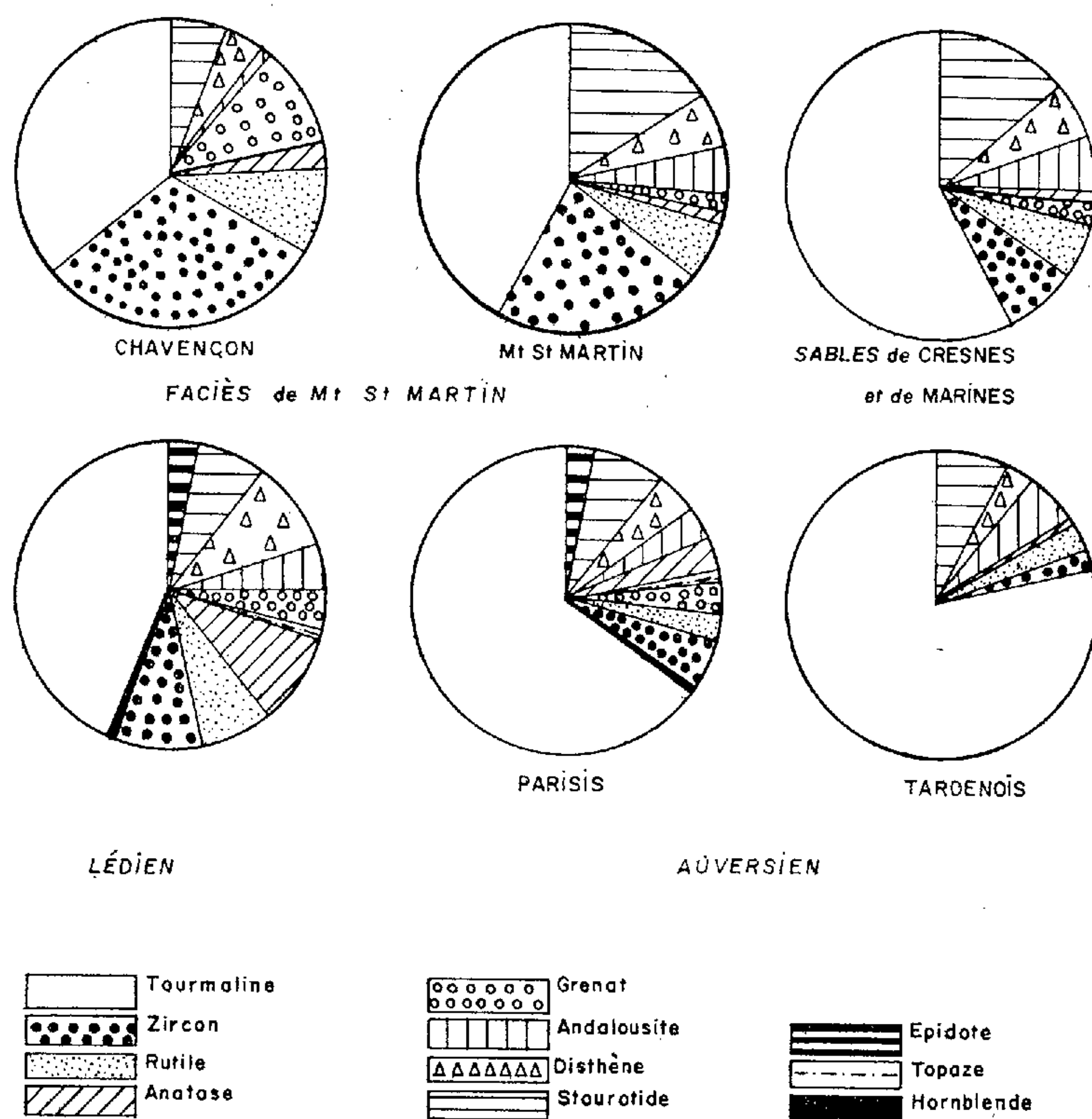
(2) H. V. BUTTLAR et N. ISSAC, *Bull. Chim. Phys. Nucl.*, Université Libre de Bruxelles, Note 36, 1952, p. 1-8; D. LEDANT, *Thèse*, Université Libre de Bruxelles, 1958.

(*Centre de Recherches radiogéologiques, Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur l'origine des minéraux lourds des sables de l'Éocène supérieur du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Charles Pomerol**, transmise par M. Jacques Bourcart.

A un fond minéralogique dérivé de l'Éocène inférieur et se manifestant seul dans le faciès de Mont-Saint-Martin, se superpose, dans les sables moyens, une surcharge en tourmaline venant du Paléozoïque et du Permo-Trias ardenno-rhénan, plus accentuée à l'Est qu'à l'Ouest, et un apport de grenat, épidote, hornblende, d'origine vraisemblablement septentrionale, plus marquée dans le Parisis et le Valois.

Les observations ont été faites sur 265 échantillons de sables moyens appartenant à 103 localités, tant en France qu'en Belgique, et sur 50 échantillons provenant de 32 localités livrant des sables plus anciens, depuis le Lutétien jusqu'au Paléozoïque. Les comparaisons sont fondées sur le cortège minéralogique de la fraction 0, 16-0,08 mm, qui est la seule univer-



sellement bien représentée et la plus significative. Les échantillons appartenant au faciès de Mont-Saint-Martin ont été recueillis à Chavençon (Oise) et à Mont-Saint-Martin (Aisne). Les résultats globaux sont figurés dans le schéma ci-dessus.

Il apparaît immédiatement que le faciès de Mont-Saint-Martin tranche, comme le Lédien du bassin de Bruxelles, sur les faciès plus récents, par sa

teneur relativement faible en tourmaline (28 à 43 %). *Cela traduit la persistance des apports détritiques de type lutétien au début de l'Auversien dans deux régions très éloignées l'une de l'autre.*

Les sables auversiens, depuis le faciès d'Auvers jusqu'à celui de Mortefontaine inclus, ne peuvent être distingués les uns des autres par des associations de minéraux lourds, sauf cas particuliers où des influences locales ont joué. Statistiquement, la proportion de tourmaline s'élève d'Ouest en Est de 68 % (Vexin-Parisis), à 80 % (Nord du Valois, Tardenois). Les teneurs en zircon et rutile sont toujours faibles et dépassent rarement 5 % sauf enrichissement local. L'anatase est toujours présente, la topaze existe dans un échantillon sur deux; la brookite, le sphène et le corindon sont épisodiques. A l'inverse de la tourmaline, le grenat est plus abondant à l'Ouest, en particulier dans le Parisis, qu'à l'Est, opposition qui apparaissait déjà dans le faciès de Mont-Saint-Martin. Il en est de même pour la hornblende et l'épidote présentes à l'Ouest dans le Parisis, le Valois, le Noyonnais absentes à l'Est dans le Multien, la Brie et le Tardenois. Les minéraux de métamorphisme représentent 10 à 20 % de la fraction lourde. En général c'est la staurotide qui prédomine, suivie de près par le disthène puis par l'andalousite.

Les sables de Cresnes et de Marines, localisés principalement dans le Vexin se distinguent des sables auversiens par une teneur en tourmaline un peu plus faible (60 %), la pauvreté en grenat, mais, par contre, la richesse en staurotide dont le pourcentage (12 %) dépasse ceux du disthène (6 %) et de l'andalousite (5 %) réunis. Ils ne renferment ni hornblende, ni épidote.

Pour essayer de retrouver l'origine de ces cortèges minéralogiques et d'expliquer les différences qui les séparent, j'ai analysé les échantillons sableux du Cuisien, du Thanétien et du Crétacé supérieur du pays de Bray; du Lutétien, du Landénien, du Crétacé de diverses localités situées à la périphérie du bassin de Paris, notamment dans le Vermandois et la Thiérache; du Paléozoïque de l'Ardenne, et j'ai utilisé des résultats récemment publiés, relatifs au Carbonifère, au Permien et au Trias de Sarre, du Palatinat et des régions avoisinantes (1), (2), (3).

Les résultats sont les suivants : le Cuisien et le Landénien sont riches en minéraux de métamorphisme, particulièrement en andalousite rose, fréquente aussi dans le Tardenois et le Valois. *Dans le Vermandois, la Thiérache et la Picardie, leurs dépôts ont été probablement décapés dès l'Éocène supérieur,* en relation avec un exhaussement du massif ardenno-rhénan et la séparation des bassins de Bruxelles et de Paris (4). En Ardenne, les grès-quartzites de Fépin et les quartzites de Fumay sont particulièrement riches en tourmaline. Il en est de même de nombreuses localités du Permo-Trias de la Sarre et du Palatinat.

Il résulte de cette étude comparative que *les roches paléozoïques et permo-triasiques du Massif ardenno-rhénan ont dû être une source abondante de tourmaline* pour les dépôts de l'Éocène supérieur, notamment d'indicolite, caractéristique, selon Krynine (5), des venues pegmatitiques. Cet apport oriental de tourmaline expliquerait que ce minéral soit en plus forte proportion à l'Est qu'à l'Ouest.

Quant aux grenats, épidotes et hornblendes présents dans le Parisis et le Valois, *il faut probablement leur attribuer une origine nordique.* En effet ces minéraux sont bien représentés dans le Lédien de Belgique et du mont des Récollets. Ils sont apparentés à la province A d'Edelman. *Cet apport tendrait à montrer que l'invasion marine du Bassin de Paris est venue de l'Ouest,* atteignant d'abord le Parisis, puis le Valois et le Noyonnais.

Enfin la baisse de teneur en tourmaline des sables de Cresnes-Marines, jointe à l'augmentation du taux de staurotide, laisse supposer *un apport de l'auréole cuisienne et des sables albiens du pays de Bray,* où ce dernier minéral est particulièrement abondant.

En conclusion, on peut admettre dans les associations de minéraux lourds des sables auversiens du Bassin de Paris, postérieurs au faciès de Mont-Saint-Martin, l'existence d'une matrice de minéraux stables et minéraux de métamorphisme provenant de la reprise des dépôts de l'Éocène inférieur, en particulier dans la Thiérache, la Vermandois, la Picardie et les abords du pays de Bray; d'une surcharge en tourmaline issue du Permo-Trias et du Paléozoïque de l'Ardenne, de la Sarre et du Palatinat; et enfin d'un apport de grenat, épidote, hornblende par des courants marins d'origine septentrionale, pénétrant par l'Ouest dans le bassin de Paris.

Les associations de minéraux lourds des sables de l'Éocène supérieur du bassin de Paris illustrent *un mécanisme de « sommation »* qui peut s'énoncer ainsi : les caractères minéralogiques d'un bassin sédimentaire sont la récapitulation de l'histoire pétrographique de ses zones d'alimentation; mais le classique principe de la sédimentation inverse n'y apparaît pas clairement.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) K. H. SINDOWSKI, *Geol.*, 1 *b*, 73, 1957, p. 277-294.

(2) H. E. SCHNEIDER, *Ann. Univ. Saraviensis Naturmesenschaffen*, Scientia, 7, nos 3-4, 1958, p. 349-400.

(3) H. W. HEINRICH, *Sediment petrographische Untersuchungen im Buntsandstein des Saarlandess und der angrenzenden Gebiete* (*Thèse*, Saarbrücken, 1961).

(4) Y. LE CALVEZ et CH. POMEROL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2268.

(5) P. D. KRYNINE, *J. Géol.*, no 2, 1946, p. 65-87.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Sur l'origine des conidies de* Taphrina deformans *(Berk.) Tul. vivant à la surface des rameaux de* Prunus persica *L.* Note (*) de M. **Léonardo Caporali**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A la surface des tumeurs corticales produites par *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. sur les jeunes rameaux de *Prunus persica* L., le parasite constitue un mycélium sous-cuticulaire dont certains articles produisent des conidies par bourgeonnement. Ce processus est identique à celui observé en culture.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié les formes végétatives de *Taphrina deformans* (conidies et spores) qui vivent en saprophytes à la surface des rameaux et des bourgeons de *Prunus persica* au cours des saisons défavorables à la vie parasitaire. Nous avons montré que ces conidies et ces spores assurent la survivance du champignon d'une année à l'autre et sont responsables de l'infection printanière des bourgeons; nous nous proposons ici d'établir leur origine.

Brefeld (2), Sadebeck (3), Pierce (4), Mix (5), Martin (6) et Roberts (7) ont observé que les ascospores produites par le parasite sur des feuilles de *Prunus persica* se multiplient activement par bourgeonnement et forment des colonies de conidies lorsqu'elles sont placées dans un milieu nutritif. Comme le préconise Mix (8) nous avons déposé, sur le milieu nutritif gélosé, des morceaux de feuilles atteintes par la maladie et dont l'épiderme supérieur était recouvert d'asques mûrs; nous avons alors obtenu des colonies de conidies, d'hyphes et de spores à paroi épaisse absolument identiques à celles observées à la surface des rameaux et des bourgeons au cours des saisons.

En fait, les rameaux dont les feuilles sont atteintes par la maladie et sur lesquels le mycélium parasite provoque souvent des tumeurs corticales, sont, avec les rameaux sous-jacents, ceux qui reçoivent uniformément une plus forte quantité d'ascospores sur leur épiderme.

Nous pensons donc, en accord avec Fitzpatrik (9) et Vallean (10) que les ascospores formées sur les feuilles et qui tombent sur les rameaux, peuvent se diviser et produire sur la plante les formes saprophytes (conidies et spores) que nous avons déjà décrites.

Explication des figures.

Fig. 1. — Section transversale d'un jeune rameau de *Prunus persica* montrant la formation d'hyphes sous-cuticulaires *h* de *Taphrina deformans* (G × 500).

Fig. 2. — Section transversale de feuille cloquée où les hyphes sous-cuticulaires *h* constituent une assise continue.

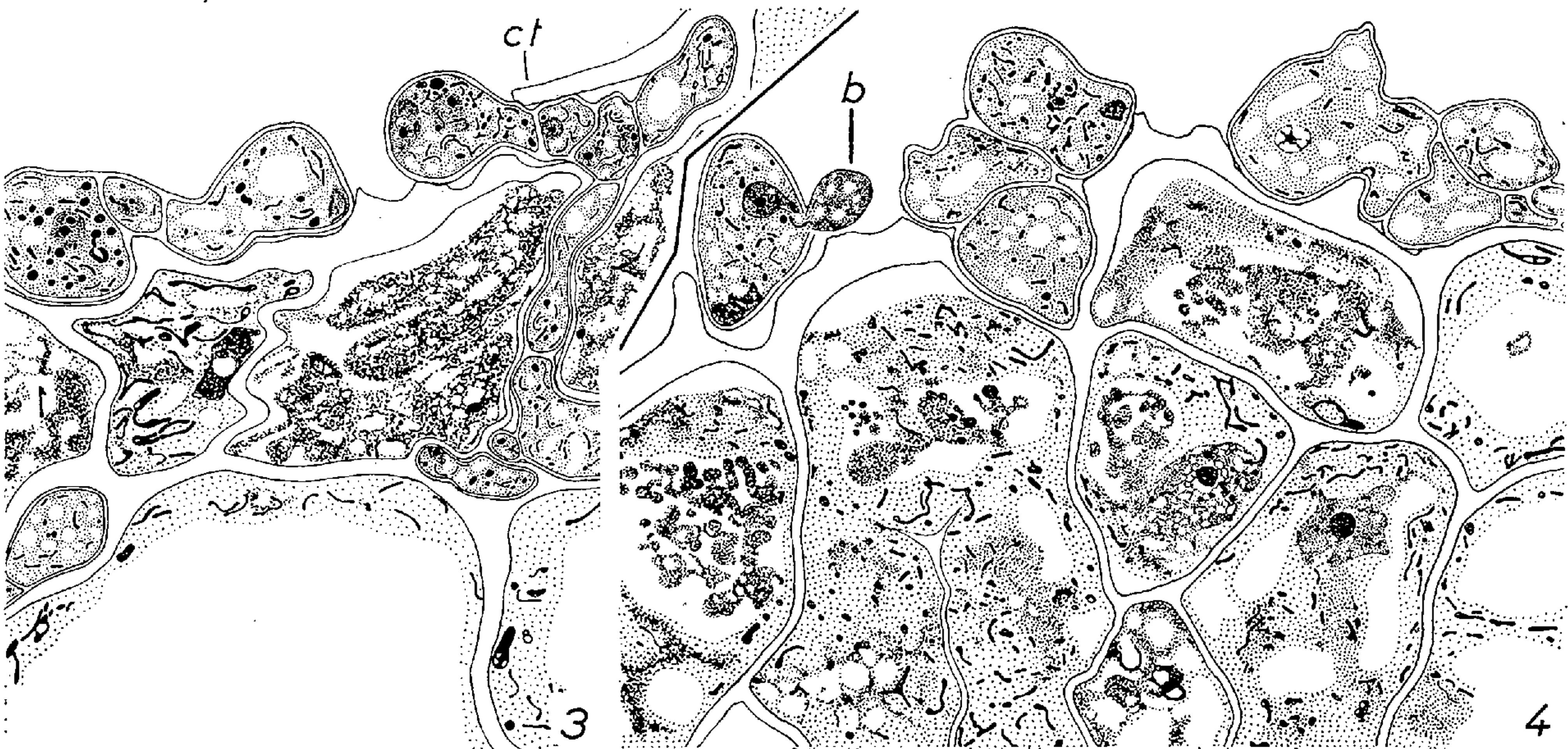
Fig. 3. — Rameau très jeune montrant des hyphes sous-cuticulaires qui se dilatent en perçant la cuticule *ct* (G × 1100).

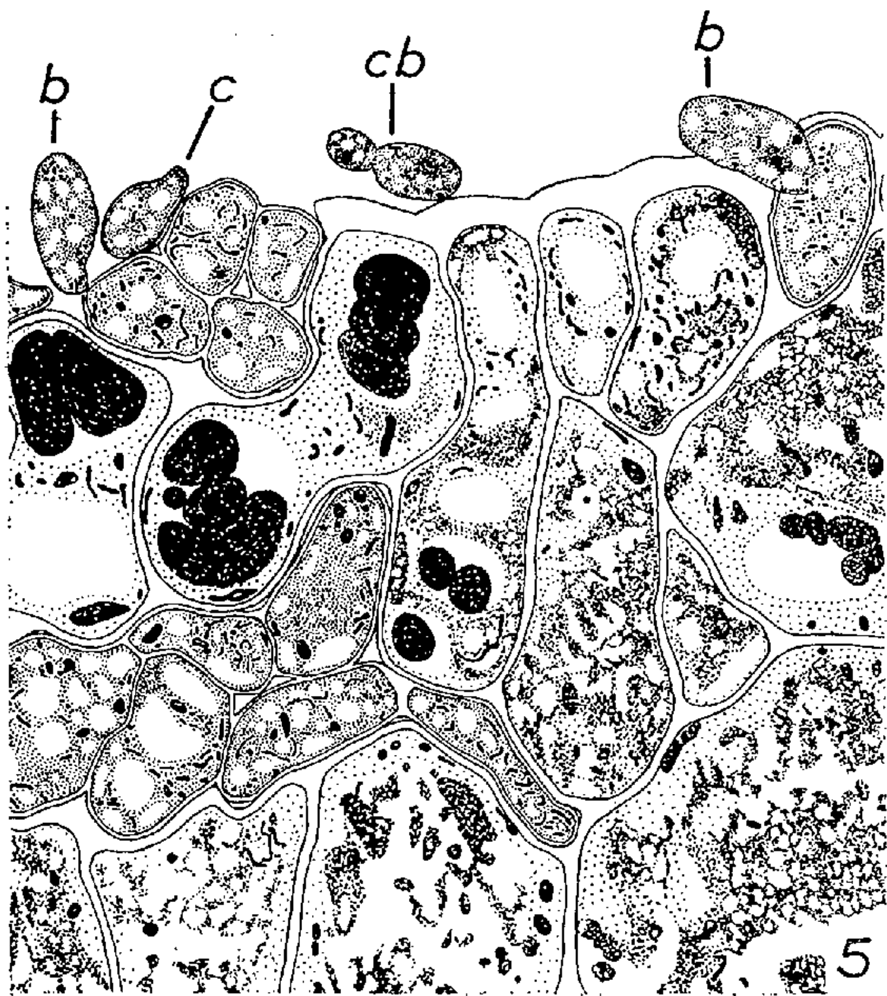
Fig. 4. — Suite du processus illustré par la figure 3. Hyphe sous-cuticulaire dont un article produit un bourgeon ovoïde *b* (G × 1100).

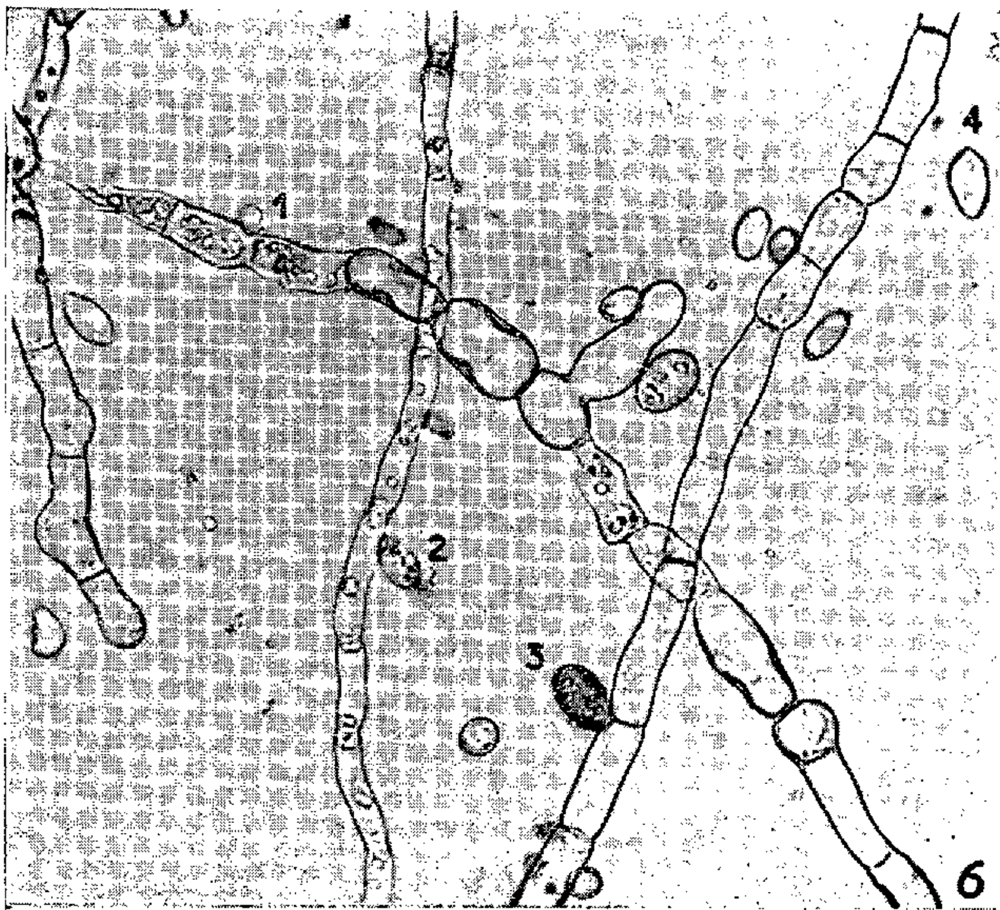
Fig. 5. — Hyphes sous-cuticulaires produisant des bourgeons *b* à la surface d'un rameau; *c* : conidie libre; *cb* : conidie bourgeonnante (G × 1 100).

Fig. 6. — Mycélium montrant plusieurs phases (de 1 à 4) de la formation de conidies *c*, en culture *in vitro* (G × 500).


h
h
1
2


ct
b
3
4


b
c
cb
b
5


1
2
3
4
6

Dans des prélèvements effectués au cours des saisons, sur des rameaux vivants qui avaient été attaqués au printemps précédent, nous avons noté que les conidies et les spores de *Taphrina deformans* sont beaucoup plus abondantes à la surface des zones tumorisées et sur celle des bourgeons voisins que sur les parties saines des mêmes rameaux. Nous avons alors supposé que des conidies peuvent se former directement sur les zones tumorisées des rameaux. Nous avons examiné des coupes pratiquées au niveau des parties malades sur des échantillons fixés au mélange de Regaud et colorés à l'hématoxyline. Sur les tumeurs jeunes (*fig.* 1) le parasite forme des hyphes entre la cuticule et les couches pectocellulosiques de la membrane. Ces hyphes sont tantôt isolés, tantôt réunis en assise continue identique à l'assise d'hyphes sous-cuticulaires qui se développe toujours sur les feuilles cloquées (*fig.* 2). Sur les feuilles, les articles sont des cellules ascogènes qui évoluent en asques; sur les rameaux, au contraire, nous n'avons jamais observé la formation d'asques à partir de ces articles. Au niveau des tumeurs, certains articles des hyphes sous-cuticulaires s'agrandissent et sortent à l'extérieur de l'épiderme en perçant la cuticule (*fig.* 3). Ils produisent des bourgeons ovoïdes (*fig.* 4, *b*) qui demeurent pour un temps rattachés à l'hyphe. Ultérieurement le bourgeon s'agrandit (*fig.* 5, *b*), évolue en conidie et se sépare complètement du mycélium (*fig.* 5, *c*). La conidie reste libre à la surface de la tumeur où elle se divise à son tour par bourgeonnement (*fig.* 5, *cb*).

Le processus de multiplication mycélienne, ainsi décrit, est identique à celui que nous avons observé en culture (*fig.* 6) ([11]).

Ces résultats apportent donc deux faits nouveaux :

1. le *Taphrina deformans* montre deux formes de fructification : une production d'asques sur les feuilles et une multiplication végétative sur les rameaux. Les premiers stades de ces deux processus (formation d'hyphes sous-cuticulaires) sont identiques, mais leur évolution ultérieure est différente.

2. Les conidies se forment soit indirectement par bourgeonnement des ascospores ([4]), ([5]), ([6]), soit directement par bourgeonnement du mycélium.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) L. CAPORALI, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 515.

(2) O. BREFELD, *Unters. aus dem Gesammt geb. der Mykologie*, 9, 1891, p. 119-149.

(3) R. SADEBECK, *Jahrbr. der Hamb. Wissensch. Anst.*, 10, 1893, p. 1-110.

(4) N. B. PIERCE, *U. S. Dept. Agric. Div. Veg. Phys. and Path. Bul.*, 20, 1900, p. 11-204.

(5) A. J. MIX, *Phytopath.*, 14, 1924, p. 217-233.

(6) E. M. MARTIN, *Phytopath.*, 15, 1925, p. 67-76.

(7) C. ROBERTS, *Farlowia*, 3, 1946, p. 345-383.

(8) A. J. MIX, *Phytopath.*, 25, 1935, p. 41-66.

(9) R. E. FITZPATRIK, *Sc. Agr.*, 14, 1934, p. 305-326.

(10) N. D. VALLEAN, *Plant Dis. Rep.*, 24, 1940, p. 354.

(11) L. CAPORALI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 441.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le mode de pénétration de la ribonucléase dans les cellules méristématiques de la racine d'*Allium cepa *L.* (*Liliacées*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après un bref séjour des racines dans une solution colloïdale de ribonucléase, des globules osmiophiles inframicroscopiques apparaissent au contact de la pellicule ectoplasmique et dans le cytoplasme. L'enzyme est vraisemblablement absorbée par un processus de pinocytose.

Selon Brachet [1], la ribonucléase, après avoir pénétré dans les méristèmes de racines d'Oignon, empêche les protéines de ces mêmes cellules d'incorporer des acides aminés marqués. Les molécules de l'enzyme demeureraient donc plus ou moins intactes après leur entrée dans la cellule. Frappés par l'aspect de certaines membranes ectoplasmiques pourvues de multiples invaginations, Buvat et Lance [2] ont pensé que les cellules végétales pourraient absorber par pinocytose, comme des types variés de cellules animales [3], [4]. Ce processus a paru probable à Jensen et Mac Laren [5] pour expliquer l'entrée des protéines radioactives dans le cytoplasme vivant des cellules radiculaires d'Orge.

Les observations de microscopie électronique relatées ici concernent la ribonucléase, choisie en raison des données acquises sur sa pénétration dans les méristèmes d'Oignon.

Des plantules d'*Allium cepa*, âgées de 3 ou 4 jours sont immergées dans des solutions colloïdales de ribonucléase dans l'eau distillée (1 mg/ml) pendant des durées échelonnées de 5 à 30 mn. Simultanément, des témoins sont plongés dans de l'eau distillée pendant les mêmes durées. Les pointes de racines sont fixées dans la solution osmique tamponnée habituelle, incluses, coupées, puis observées au microscope électronique. Selon Hall [6], même par les procédés d'ombrage métallique, on ne décèle pas actuel-

Explication des figures.

Cellules méristématiques d'*Allium cepa*, fixée selon la technique de Palade (OsO^4), après traitement par une solution de ribonucléase (1 mg/ml pendant 5 à 25 mn).

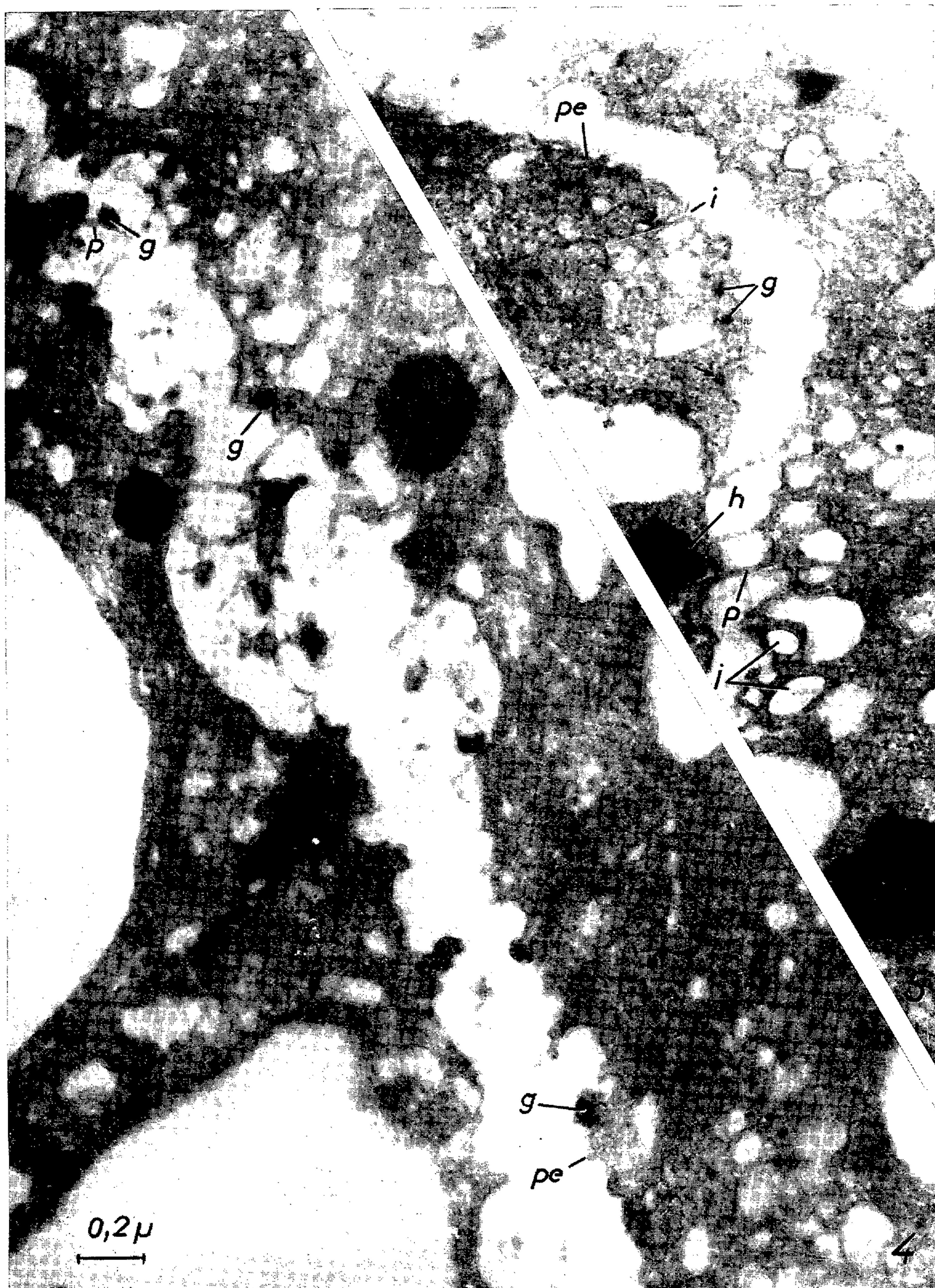
Fig. 1. — Amas de ribonucléase (*r*) formant une couche autour de la racine, dont on aperçoit le bord des cellules superficielles. Remarquer des globules osmiophiles (*g*) à l'intérieur de la membrane cellulosique, contre le cytoplasme (*cy*) (G × 7 500).

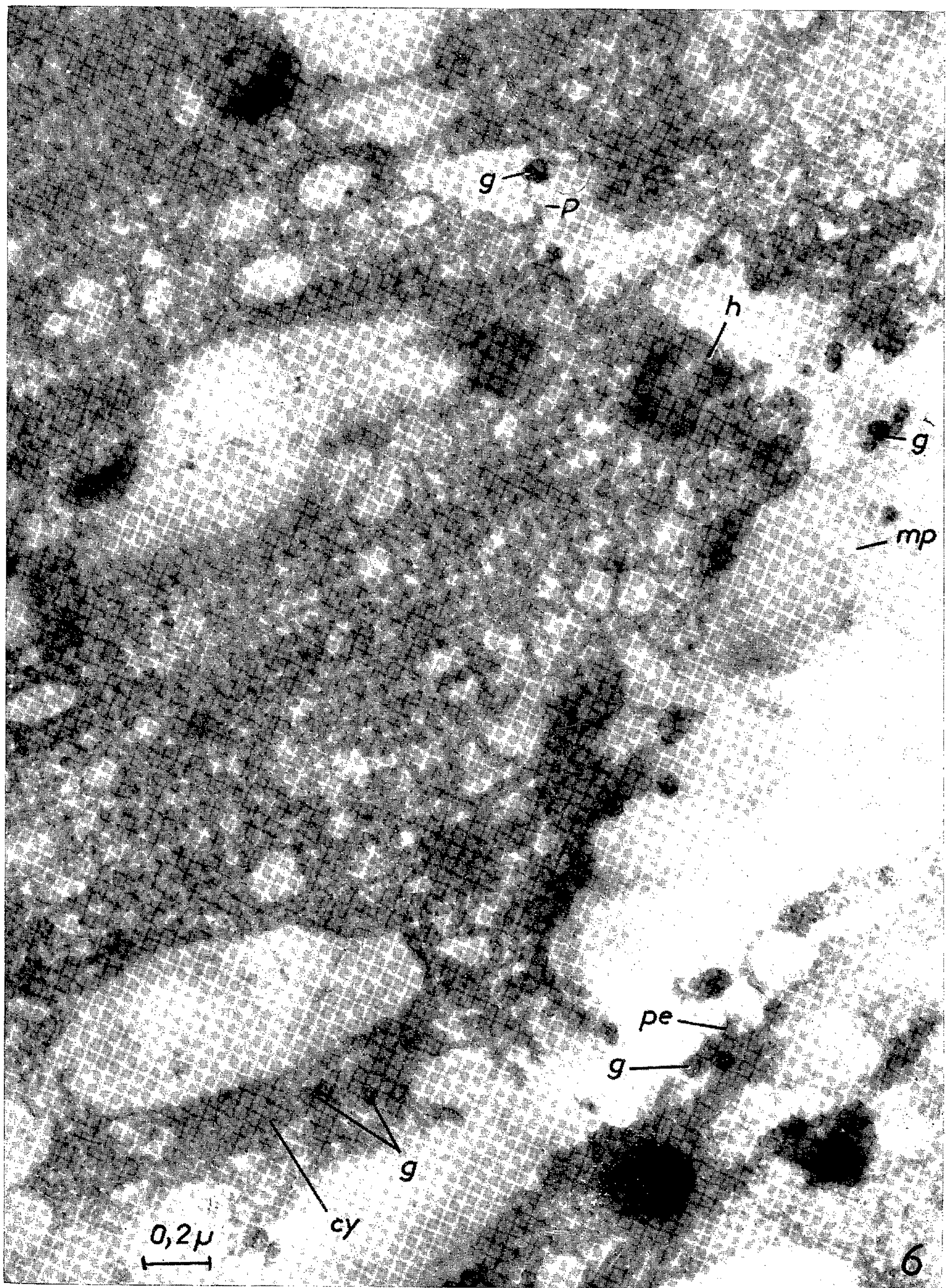
Fig. 2 et 3. — Cellules méristématiques : dans l'épaisseur des membranes cellulosopectiques, des globules osmiophiles (*g*) sont accolés à la pellicule ectoplasmique, à des plasmodesmes; d'autres sont inclus dans le cytoplasme (G × 12 500).

Fig. 4. — Fragment plus grossi de la figure 2 : globules osmiophiles (*g*) associés à la pellicule ectoplasmique (*pe*), ou compris dans les plasmodesmes (*p*) (G × 52 500).

Fig. 5. — Membrane ectoplasmique (*pe*) avec des invaginations (*i*) dont certaines paraissent isolées dans le cytoplasme (*cy*). Noter quelques globules osmiophiles (*g*) dont l'un (flèche) est dans le prolongement d'un repli membranaire; (*h*), inclusion huileuse (G × 52 500).


r
g
1µ
2
g
1µ


pe
i
g
p
g
g
h
p
i
g
pe
0,2 μ
5
4


g
p
h
g
mp
pe
g
g
cy
0,2 µ
6


g
e
i
g
0,2 μ
7

Fig. 6. — Nombreux globules osmiophiles (*g*), de structure hétérogène, dans la membrane paraplasmique (*mp*), dans les plasmodesmes (*p*), dans le cytoplasme (*cy*) (G × 52 500).

Fig. 7. — Région centrale de la figure 3, plus grossie. Un globule osmiophile (*g*) est à l'entrée d'une invagination (*i*) de structure complexe; un autre est dans le cytoplasme, entre deux couples de profils ergastoplasmiques (*e*). Remarquer un dictyosome replié (*d*), avec de nombreuses ampoules marginales (*a*), aspect très répandu dans ces cellules.

lement d'une façon sûre les molécules isolées de ribonucléase, relativement petites (P. M. = 13 000), bien que d'autres protéines, de poids moléculaire plus faible, soient parfois mises en évidence. La solution employée ici est assez concentrée pour former un manchon visqueux autour de la racine. Ce manchon apparaît composé d'amas irréguliers, de 0,1 à 0,5 μ de largeur, teintés en gris, plus abondants à quelque distance qu'au voisinage immédiat de l'organe (*fig.* 1, *r*). Avec la technique employée, les molécules protéiques se sont groupées, et ont retenu l'osmium grâce à leur léger pouvoir réducteur.

Sur le pourtour des cellules superficielles, à l'intérieur de la membrane cellulosique, des globules sombres (*fig.* 1, *g*) s'accumulent contre le cytoplasme (*cy*). D'autres, moins nombreux, se répartissent autour des cellules, dans les assises sous jacentes (*fig.* 2 et 3, *g*). De tels globules n'ont pas été décelés chez les témoins, ce qui laisse penser qu'ils renferment des molécules de ribonucléase. Ces molécules, après avoir cheminé dans les espaces microcapillaires des membranes pectocellulosiques, prennent localement contact avec la pellicule ectoplasmique, ou avec les expansions que cette pellicule envoie dans les plasmodesmes. Ce phénomène de fixation des substances étrangères sur la membrane ectoplasmique est l'un des premiers stades de la pinocytose dans l'amibe [7].

Si des molécules isolées de ribonucléase se dispersent à la surface des cellules, leur petite taille ne permet pas de les déceler parmi les structures denses des cellules méristématiques. Les granules observés seraient alors des accumulations comportant un grand nombre de molécules, réunis en des points privilégiés. En ces lieux, on remarque fréquemment de nombreuses invaginations de la pellicule ectoplasmique (*fig.* 2, 3, 4, 6 et 7, *i*), ce qui traduit peut être un processus d'absorption en cours au moment de la fixation.

D'ailleurs, dans le cytoplasme, à peu de distance de la pellicule ectoplasmique, se trouvent des globules osmiophiles identiques aux précédents (*fig.* 5, 6 et 7, *g*). Ces globules se distinguent aisément des inclusions hydrophobes réductrices (*h*) par leurs dimensions beaucoup plus faibles, et par leur texture nettement granuleuse, hétérogène. Nous avons remarqué, en outre, que ces granules sont assez fréquemment contenus dans des plasmodesmes.

Par analogie avec de multiples cellules animales, ces images suggèrent l'existence d'un processus semblable à la pinocytose. Les diverses positions des globules précédents par rapport à la pellicule ectoplasmique jalon-

neraient les stades successifs de la pénétration de l'enzyme. Les invaginations locales de la membrane cytoplasmique sont fréquentes; parfois complexes, elles intéressent des profils lamellaires multiples (*fig.* 7, *i*). Des replis, larges ou très fins (*fig.* 5, *i*) formeraient, en s'isolant, de minuscules enclaves, dont les parois disparaîtraient rapidement.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. BRACHET, *Nature*, 174, 1954, p. 876-877.
(2) R. BUVAT et A. LANCE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2083.
(3) W. H. LEWIS, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 49, 1931, p. 17-27.
(4) S. O. MAST et W. L. DOYLE, *Protoplasma*, 20, 1934, p. 550.
(5) W. A. JENSEN et A. DOUGLAS MC LAREN, *Exp. Cell. Res.*, 19, n° 2, 1960, p. 414-417.
(6) C. E. HALL, *J. Bioch. Bioph. Cyt.*, 7, n° 4, 1960, p. 613-618.
(7) P. W. BRANDT et G. D. PAPPAS, *J. Bioch. Bioph. Cyt.*, 8, n° 3, 1960, p. 675-687.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température et de l'eau de mer sur la germination des graines de* Cochlearia anglica *L.* Note (*) de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le pourcentage de germination des graines de *Cochlearia anglica* est maximal entre 5 et 15°. Ce pourcentage et la vitesse de germination sont fortement améliorés par une immersion préalable des graines dans de l'eau de mer diluée ou non, à 5 ou 25°.

La dormance des semences de *Triglochin maritimum* L. est plus ou moins complètement levée par action prolongée de l'eau de mer à 25° ou mieux à 5°. Après ce traitement, les unités monospermes et indéhiscentes du *Triglochin* deviennent aptes à germer dans de l'eau de mer très peu diluée. Ainsi peut-on mieux s'expliquer l'installation du *Triglochin* sur sols salés ([1]), ([2]).

Quelques essais de germination des graines de *Cochlearia anglica* tentés à 25°, dans de l'eau douce, ayant donné de très mauvais résultats, nous avons entrepris de rechercher les facteurs permettant d'améliorer la levée de ces semences.

Sur les côtes normandes, de très nombreuses germinations apparaissent sur les vases salées au courant du mois de janvier, c'est-à-dire à un moment où les températures sont encore très peu élevées. L'action de la température a donc tout d'abord été étudiée, sur deux lots de graines de *Cochlearia*, récoltés dans la baie de l'Orne, en juin 1959 et juillet 1960. Les expériences ayant eu lieu au début de 1961, le lot de 1959 a donc été conservé à sec à la température du laboratoire, pendant 18 mois tandis que le lot 1960 n'a été entreposé que pendant 6 mois. Tous les essais portent sur 50 graines et ont lieu à l'obscurité, dans des boîtes de Pétri contenant 10 ml de liquide (eau de pluie, eau de mer, eau de mer diluée 1,3, 2 ou 4 fois). Le tableau ci-dessous montre que c'est aux basses températures (5 et 15°), dans l'eau de pluie et l'eau de mer diluée 4 fois et pour les graines conservées pendant peu de temps que la germination est la meilleure.

	Graines de 1959. % de germination à					Graines de 1960. % de germination à				
Germination dans :	5°.	15°.	20°.	25°.	30°.	5°.	15°.	20°.	25°.	30°.
Eau de pluie	30	48	22	0	0	65	70	38	16	2
» mer diluée 4 fois	32	38	12	2	0	68	52	14	2	0
» » » 2 »	8	34	4	0	0	50	56	4	0	0
» » » 1,3 »	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0
» »	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Mais la germination s'étale sur de nombreux jours. Ainsi avec les graines 1960, 50 % de graines sont germées après respectivement 18, 23 et 37 jours dans de l'eau de pluie et dans de l'eau de mer diluée 4 et 2 fois.

Dans de l'eau de pluie à 5°, il est possible d'obtenir une germination beaucoup plus rapide, en immergeant au préalable les graines dans de l'eau de mer diluée ou non, à 5 ou 25°, pendant 5 à 20 jours. Le tableau suivant donne le nombre de jours nécessaires pour obtenir dans de l'eau de pluie à 5°, 50 % de germination avec le lot de 1960, immergé initialement à 5 ou 25° dans différents liquides pendant 5 à 20 jours.

	Prétrempage à							
	25° pendant				5° pendant			
Liquide de prétrempage.	5 j.	10 j.	15 j.	20 j.	5 j.	10 j.	15 j.	20 j.
Eau de pluie	8	10	13	9	–	–	–	–
» mer diluée 2 fois	9	5	6	9	16	10	8	3
» » » 1,3 »	9	5	7	8	14	13	8	5
» »	6	7	9	9	13	11	7	6

Les prétrempages définis ci-dessus, accélèrent beaucoup le développement des processus de la germination. Cette accélération est plus rapidement obtenue si le prétrempage a lieu à 25° mais elle atteint un degré plus élevé si le prétrempage a lieu à 5°, à condition d'être suffisamment prolongé.

Ces expériences ont également permis de constater que le prétrempage des semences améliore le nombre final de germinations obtenu, comme l'indique le tableau ci-dessous dont les pourcentages de germination sont connus à 5 unités près.

	Prétrempage à							
	25° pendant				5° pendant			
Liquide de prétrempage.	5 j.	10 j.	15 j.	20 j.	5 j.	10 j.	15 j.	20 j.
Eau de pluie	81	75	63	77	–	–	–	–
» mer diluée 2 fois	83	87	95	91	63	73	65	75
» » » 1,3 »	81	97	79	89	89	75	73	69
» »	85	81	89	83	99	87	89	87

Les graines de 1960 plongées directement dans de l'eau de pluie à 5° donnant 65 % de germination, à la précision de ces expériences, on peut conclure que :

— un prétrempage à 25° améliore la levée des graines. Si ce prétrempage dure plus de 5 jours, l'amélioration obtenue est meilleure si l'on utilise pour l'immersion préalable des semences, de l'eau de mer diluée ou non plutôt que de l'eau douce;

— à 5°, seul le prétrempage dans de l'eau de mer permet d'obtenir une augmentation significative du pourcentage final de germination.

Des résultats tout aussi probants ont été observés avec les graines de 1959. Celles-ci donnent 20 % de germination lorsqu'elles sont plongées directement dans de l'eau de pluie à 5°. Si cette immersion succède à un

prétrempage dans de l'eau de mer à 25° pendant 20 jours on obtient 64 % de germination. Un prétrempage de même durée, à la même température mais dans de l'eau de pluie, ne permet d'observer que 22 % de germination.

Il apparaît ainsi très nettement que la salinité du milieu dans lequel se trouvent normalement enfouies les graines de *Cochlearia anglica* ne peut avoir qu'un effet bénéfique sur la vitesse et l'importance de la germination qui aura ultérieurement lieu à des températures relativement basses.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) P. Binet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p.422.

(2) P. Binet, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 1960, p. 117.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations de l'intensité respiratoire des feuilles de Pommier sur pied, provoquées par le dessèchement et la réhumectation du sol.* Note de M. **Georges Carlier**, présentée par M. Raoul Combes.

L'abaissement de l'humidité du sol jusqu'au voisinage du point de flétrissement permanent entraîne une diminution de l'intensité respiratoire des feuilles de Pommier, d'autant plus marquée que celles-ci sont plus jeunes. La réhumectation du sol provoque un dépassement temporaire de l'intensité respiratoire initiale.

Les rapports entre la teneur en eau des organes végétaux isolés et leur respiration ont été souvent étudiés, mais peu de publications traitent de l'influence de l'humidité du sol sur la respiration des organes en place, sur les plantes. Schneider et Childers ([1]), opérant sur des feuilles de Pommier, ont trouvé que l'intensité respiratoire augmente progressivement durant le dessèchement du sol et revient rapidement à sa valeur initiale à la suite d'un arrosage abondant. Il n'existe guère, à ma connaissance, d'autres travaux du même genre.

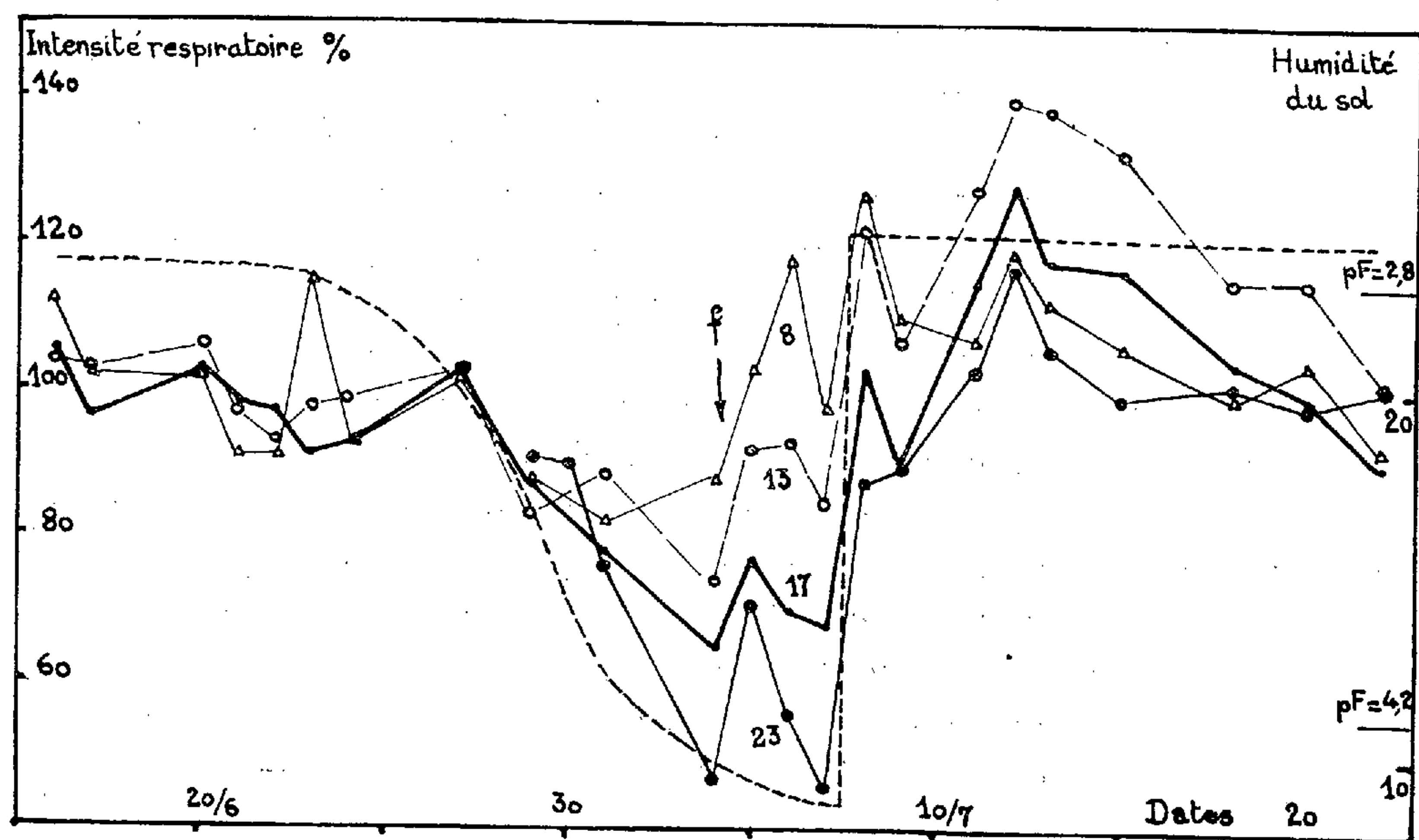
Grâce à la technique de mesure de l'intensité respiratoire des feuilles sur pied que j'ai déjà décrite ([2]), ([3]) j'ai pu étudier cette question chez le Pommier (variété Peasgood non such) en 1959 et 1960. L'exposé des conditions expérimentales qui va suivre se rapporte à l'expérience de 1960.

Deux pommiers, plantés au verger dans des bacs, ont été utilisés. La terre des bacs contient 23 % d'eau à la capacité au champ (F 2°,8) et 11 % au point de flétrissement permanent (F 4°,2). L'un des arbres, servant de témoin, a été régulièrement arrosé. L'autre a été arrosé de même du 16 au 22 juin; puis on a laissé le sol se dessécher; le 7 juillet les arrosages réguliers ont repris. L'humidité du sol a été déterminée par la méthode azéotropique sur des échantillons de 10 g prélevés à 10 cm de la surface; ses variations sont représentées sur la figure 1.

J'ai mesuré l'intensité respiratoire des feuilles de rang 7, 8 ou 9, 13 ou 14, 17 ou 18, 21, 22 ou 23 de trois rameaux de l'arbre soumis à la sécheresse et de deux rameaux de l'arbre témoin. Le rang des feuilles est compté à partir de la base des rameaux. La croissance en surface des feuilles 17-18 a cessé entre le 22 et le 25 juin, celle des feuilles 21-23 de l'arbre témoin, le 13 juillet; la croissance des feuilles 21-23 de l'autre arbre, fortement ralentie par la sécheresse, a repris à la réhumidification du sol et a cessé le 22 juillet.

L'émission de gaz carbonique de chacune des feuilles a été mesurée tous les jours ou tous les deux jours, à 24°C, grâce à un analyseur par absorption de rayonnement infrarouge. Chaque feuille a toujours été placée en chambre respiratoire à la même heure de la journée. L'intensité respiratoire mesurée, après une chute initiale, se stabilise temporairement

durant la première heure. C'est la valeur ainsi atteinte, évaluée en millimètres cubes de gaz carbonique dégagés par heure et par 100 cm² de surface foliaire, qui est prise comme repère de l'intensité respiratoire de la feuille. Comme Schneider et Childers, j'ai exprimé l'intensité respiratoire, ainsi définie, en pourcentage de la valeur qu'elle aurait théoriquement si l'humidité du sol était restée inchangée. On suppose que, dans ce cas, l'intensité respiratoire d'une feuille donnée, resterait constamment proportionnelle à la moyenne des intensités respiratoires des feuilles de rang identique de l'arbre témoin. On calcule donc la valeur théorique en multipliant cette moyenne par le coefficient de proportionnalité déter-



Variations de l'intensité respiratoire de quatre feuilles d'un rameau de Pommier, liées aux changements de l'humidité du sol. Tirets : humidité du sol (poids d'eau pour 100 g de terre sèche). Les chiffres placés sur les courbes indiquent le rang des feuilles compté à partir de la base du rameau. Le 5 juillet les feuilles ont été mouillées par la pluie. *f*, flétrissement.

miné au cours de la première phase de l'expérience. Les pourcentages calculés en fonction des valeurs théoriques ont été portés sur la figure 1 qui concerne un seul des trois rameaux utilisés.

Les résultats suivants, dont les principaux apparaissent sur la figure 1, ont été obtenus :

— le dessèchement du sol entraîne une diminution de l'intensité respiratoire des feuilles; celle-ci commence à baisser avant que le point de flétrissement permanent ne soit atteint et même avant l'apparition du flétrissement pendant la journée;

— la réduction de l'intensité respiratoire est très marquée chez les feuilles en croissance, où elle peut atteindre 50 %; elle est moins marquée chez les feuilles adultes; chez ces dernières elle a été peu significative

dans une expérience de 1959 où le sol s'est desséché à peu près deux fois plus rapidement qu'en 1960; dans cette même expérience l'intensité respiratoire des feuilles les plus âgées (rang 4) n'a pas été modifiée;

— l'humidité du sol étant ramenée du point de flétrissement permanent à la capacité au champ, l'intensité respiratoire des feuilles augmente rapidement, passe par un maximum, et revient au voisinage du niveau initial en une douzaine de jours; il n'est pas apparu de relation entre la valeur du maximum atteint et l'âge de la feuille;

— le maintien de l'humidité du sol au-dessous du point de flétrissement permanent entraîne l'apparition d'une crise respiratoire qui est souvent suivie de la chute de la feuille, même si un arrosage intervient. La crise respiratoire apparaît successivement chez les feuilles d'un même rameau en commençant par les plus âgées.

Ces résultats diffèrent de ceux de Schneider et Childers. Toutefois, ces auteurs opéraient sur des variétés de Pommier différentes (Stayman et Mc Intosh), à des températures plus élevées (32 et 38°C) et ne précisaient pas l'âge des feuilles utilisées. Chez d'autres espèces, j'ai observé, dans des conditions expérimentales analogues à celles qui ont été décrites plus haut, la réduction de l'intensité respiratoire et ses rapports avec l'âge des feuilles. D'autre part, chez les feuilles détachées, la perte d'eau, dans certaines limites, entraîne généralement une augmentation de l'intensité respiratoire. Mais il s'agit alors de pertes d'eau obtenues dans des délais courts, ce qui n'a pas été le cas dans les expériences qui viennent d'être rapportées. Il est probable que la vitesse de déshydratation est un facteur important dans l'évolution physiologique des organes soumis au dessèchement : l'étude mériterait d'être entreprise.

(1) G. W. SCHNEIDER et N. F. CHILDERS, *Plant Physiol.*, 16, 1941, p. 565.
(2) G. CARLIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 592.
(3) G. CARLIER, *J. Rech. C. N. R. S.*, 48, 1959, p. 191.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, C. N. R. S., route des Gardes, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la lumière et de l'acide gibbérellique sur le développement de deux espèces de* Begonia : B. semperflorens *et* B. gracilis. Note de M. **Hubert Tavant**, présentée par M. Raoul Combes.

Trois lots de plants ont été soumis à diverses durées d'éclairement : 24, 16 et 8 h de lumière par cycle de 24 h. L'acide gibbérellique (A. G.) a été expérimenté sur les deux premiers lots. Les réactions au traitement gibbérellique sont nettement accusées aux doses de 25 et 50 µg d'A. G. pour les plants soumis à la lumière continue et dès la dose de 5 µg pour ceux recevant 16 h de lumière. Le traitement n'a pas été appliqué aux plants soumis aux jours courts de 8 h, ce régime photopériodique étant défavorable aux deux espèces.

Trois lots de plants, issus de graines, ont été cultivés dans les conditions suivantes : *a.* lumière continue (1), (2) produite par des batteries de quatre tubes « Phytor » (éclairement de 1500 à 2 000 lx environ); *b.* 16 h de lumière (3) et 8 h d'obscurité par cycle de 24 h; *c.* 8 h de lumière et 16 h d'obscurité par cycle de 24 h. Ces derniers plants montrant un retard prononcé de leur développement, l'acide gibbérellique n'a été appliqué qu'aux lots *a* et *b*.

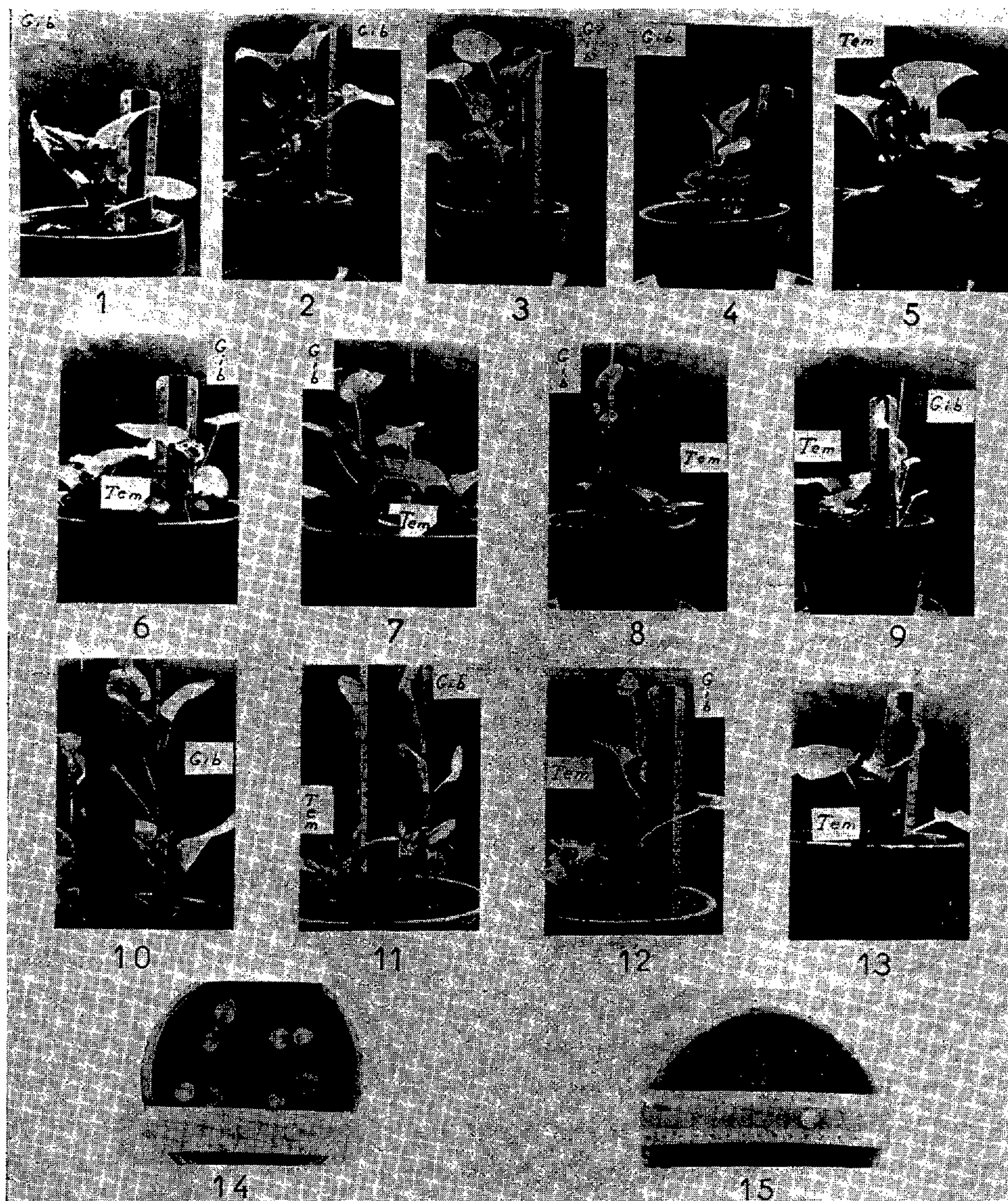
Plants du lot a. — Diverses concentrations d'acide gibbérellique ont été utilisées. Les modifications provoquées sont indiquées par les figures 1 à 4 (la figure 5 représente un témoin). Un microlitre d'une solution alcoolique titrant 5 µg d'acide gibbérellique par microlitre a été déposé chaque semaine sur le limbe de la dernière feuille formée de plants de *B. semperflorens* : l'allongement des entre-nœuds (*fig.* 1) ne semble pas avoir été modifié, seuls les pétioles se sont allongés un peu plus tandis que les limbes sont presque normaux. A 25 µg d'acide gibbérellique les plants réagissent davantage (*fig.* 2) : les entre-nœuds et les pétioles s'allongent, mais aucune modification des limbes ne se produit. A 50 µg la plante réagit plus vivement (*fig.* 3) : les pétioles forment des angles plus aigus avec les entre-nœuds de la tige principale, la surface foliaire des limbes est réduite.

Chez *B. gracilis* (*fig.* 4) la dose hebdomadaire de 0,5 µg retarde nettement le développement : les pétioles restent grêles, les limbes sont incomplètement étalés. La comparaison avec un plant témoin de même âge (*fig.* 5) fait ressortir la diversité d'action suivant la dose appliquée.

Plants du lot b. — La réaction au traitement gibbérellique est encore plus marquée. Pour *B. semperflorens* la réaction à la dose de 0,5 µg (*fig.* 6) semble identique à celle observable sur la figure 1, alors que la concentration est dix fois moindre. La réaction est également plus vive à 5 µg (*fig.* 7) comme le montre l'aspect très grêle du sujet (comparer avec *fig.* 1). A 25 µg (*fig.* 8) la réaction s'accentue, les entre-nœuds se sont fortement allongés et forment avec les pétioles un angle très aigu, les limbes sont très réduits. A 50 µg (*fig.* 9) la réaction est sensiblement

la même qu'à la dose précédente : dès la concentration de 25 μg le traitement semble avoir atteint son effet maximal.

Sous le même régime de lumière le développement de *B. gracilis* semble



Action de l'acide gibbérellique et de la lumière
sur *B. semperflorens* (*fig.* 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 et 14)
et sur *B. gracilis* (*fig.* 4, 5, 10, 11, 12, 13 et 15); *voir* explication dans le texte.

encore plus influencé par le traitement. Dès la concentration de 5 μg (*fig.* 10) la réaction paraît maximale; en effet, à 25 μg (*fig.* 11) et à 50 μg (*fig.* 12) les modifications ne sont pas plus importantes.

Comparés aux plants des lots *a* et *b* ceux du lot *c* (*fig.* 14 et 15) sont fortement retardés dans leur développement (tous les plants photographiés

sont de même âge : trois mois de culture environ). *B. semperflorens* (*fig.* 14) semble cependant un peu plus avancé que *B. gracilis* (*fig.* 15) dont les deux premières feuilles ne sont pas encore étalées. Le traitement gibbérellique n'a pas été expérimenté sur ce troisième lot.

Il semblerait donc que la lumière diminuerait l'action de l'acide gibbérellique et permettrait, en général, aux individus traités de former des limbes normaux.

L'alternance de lumière et d'obscurité exagérerait au contraire les modifications provoquées par l'acide gibbérellique, des effets semblables étant obtenus pour des concentrations plus faibles qu'en lumière continue. D'autre part, *B. gracilis* semblerait plus sensible à l'acide gibbérellique que *B. semperflorens*, car, pour une même concentration, la réaction observée est plus vive pour la première espèce. De plus, dans les deux espèces étudiées les modifications sont maximales dès la dose hebdomadaire de 25 μg.

Enfin le traitement en jours courts, dans les conditions d'éclairement indiquées, retarde considérablement le développement des deux espèces étudiées, le retard observé est peut-être en rapport avec la faible quantité de matières de réserves renfermée dans les graines.

(1) H. Tavant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1815.
(2) H. Tavant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3057.
(3) F. W. Went, *Symposia on Quantitative Biology*, 25, 1960, p. 221-230.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Mesure de la tension d'oxygène de la surface interne du cœur battant en place d'un Mammifère.* Note (*) de MM. **Klaus Kunze**, **Dietrich W. Lübbers** et **Boris Rybak**, présentée par M. Léon Binet.

Avec l'électrode de platine type Clark ([1]), il est possible de mesurer polarographiquement la tension d'oxygène moyenne (pO_2) et particulièrement pO_2 tissulaire à la surface d'un organe *sensu stricto* ([2]); pour le cortex cérébral de telles mesures ont pu être réalisées par Gleichman, Ingvar, Lübbers, Siesjö et Thews ([3]). La mise au point d'une nouvelle technique d'étude du cœur par l'un d'entre nous ([4]), ([5]), ([6]) rend notamment possible la mesure de pO_2 moyenne de la surface interne du cœur en contractions automatiques régulières. Nous avons opéré avec le cœur de Lapin en place exactement préparé selon ([6]). L'électrode était placée habituellement soit en un point quelconque du septum interventriculaire droit en basculant la préparation vers la gauche à l'aide des poids de tension soit sur la base d'un muscle papillaire gauche.

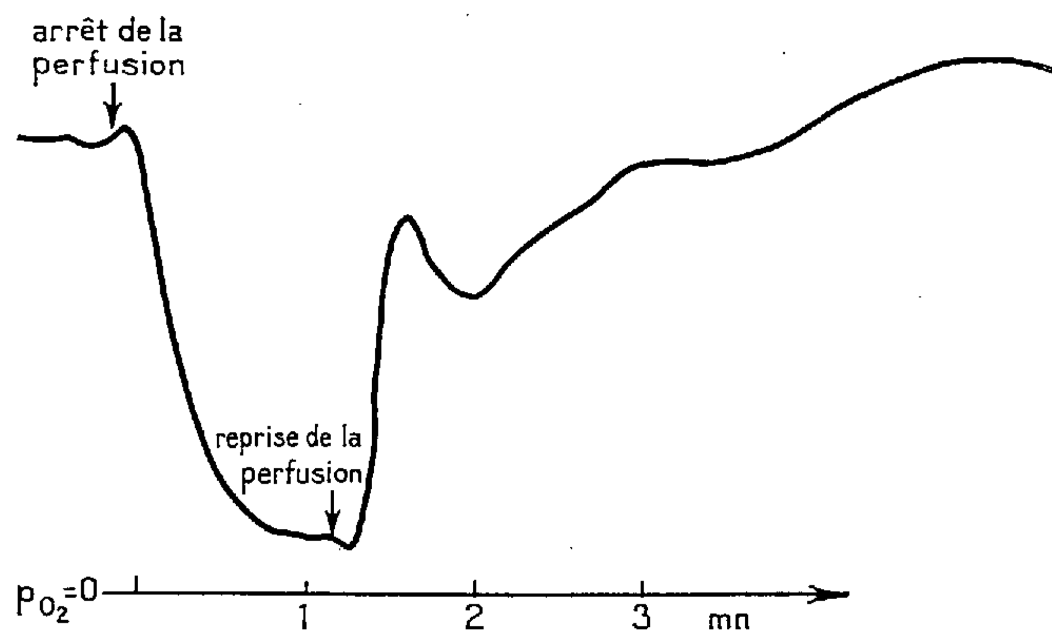


Fig. 1. — Électrode sur septum ventriculaire droit.
Électrode sur base du muscle papillaire gauche septal (face postérieure).

La surface endocardiaque est extrêmement sensible à la pression mécanique comme nous avons pu le constater en y apposant l'électrode à pO_2 pourtant très petite (diamètre 1,5-2 mm). Cette sensibilité se manifeste par une baisse de pO_2 jusqu'à zéro qu'on peut attribuer à une perturbation de la circulation coronaire sous l'électrode. Il a donc été nécessaire de monter cette électrode sur une sorte de balance et le poids de l'électrode était soigneusement équilibré de telle façon qu'il se développe un tracé polarographique en gros rectiligne situé environ à égale distance du point zéro et de la valeur actuelle de pO_2 à l'air. De plus, afin de réduire la pression mécanique exercée localement par le petit embout de l'électrode,

on a augmenté sa surface d'appui en lui fixant une pastille de papier d'environ 10 mm de diamètre et en faisant adhérer cette collerette à la surface en regard du cœur avec de la lanoline. Cette collerette a de plus l'avantage de protéger l'électrode contre des contaminations éventuelles par le liquide périphérique qui, autrement, amènerait de l'oxygène qui perturberait évidemment les mesures.

La figure 1 montre la réaction de l'électrode lorsque de l'azote est mis à barboter dans le liquide de perfusion et lorsque ce barbotage est interrompu. Si la perfusion elle-même est arrêtée, la tension d'oxygène baisse

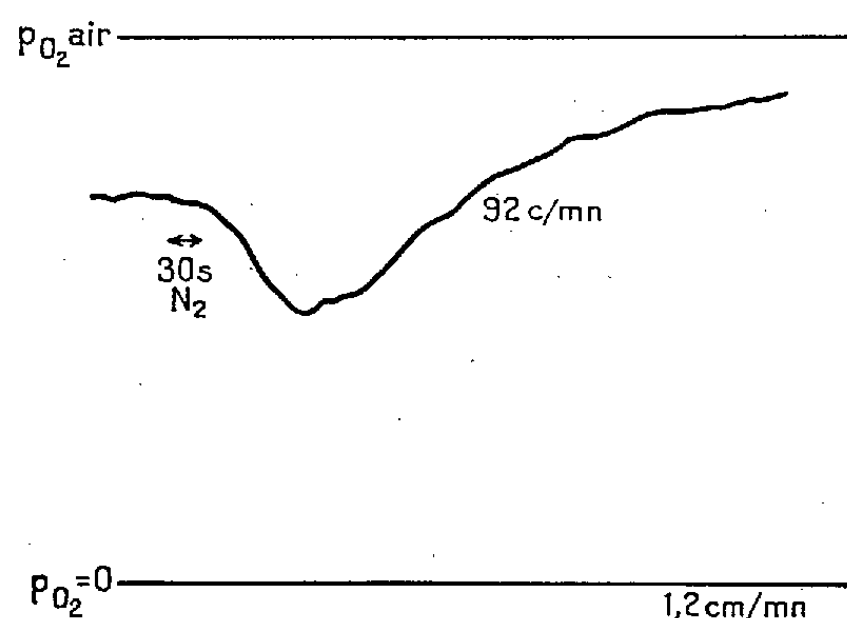


Fig. 2. — Électrode placée au centre de la paroi antérieure ventriculaire gauche.

vers zéro (*fig.* 2). La pente de cette courbe dépend de la consommation locale d'oxygène par le cœur; quand la tension d'oxygène est faible, les contractions et aussi la pente de la courbe de pO_2 sont réduites.

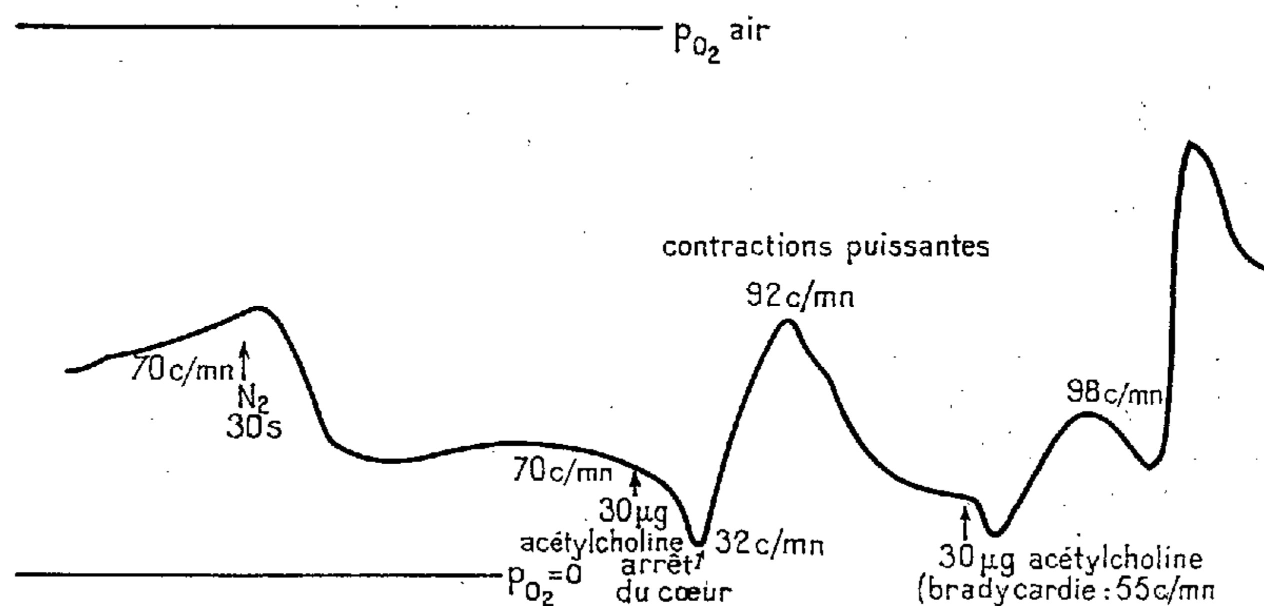


Fig. 3. — Électrode sur septum ventriculaire droit.

En ce qui concerne l'action de l'acétyl-choline (*fig.* 3), statistiquement, pour des doses allant de 2 à 100 µg, le premier effet, de courte durée, est une baisse de pO_2 suivie, après l'effet bradycardisant ou l'arrêt du cœur, par une augmentation très marquée de pO_2. L'excitation électrique du nerf vague — ou encore du bulbe exposé — est suivie d'un effet sem-

blable (*fig.* 4). Aux effets vaso-moteurs au niveau coronarien s'ajoutent sans doute des modifications du tonus de la musculature ventriculaire. Nous avons en effet mis en évidence ce fait qu'au cours d'une même expérience s'étendant sur plusieurs heures le tonus de la préparation change spontanément plusieurs fois dans des limites assez larges; quand le tonus décroît, l'électrode devient relativement trop lourde, la circulation sous l'électrode est réduite et pO_2 décroît. Par une nouvelle équilibration de

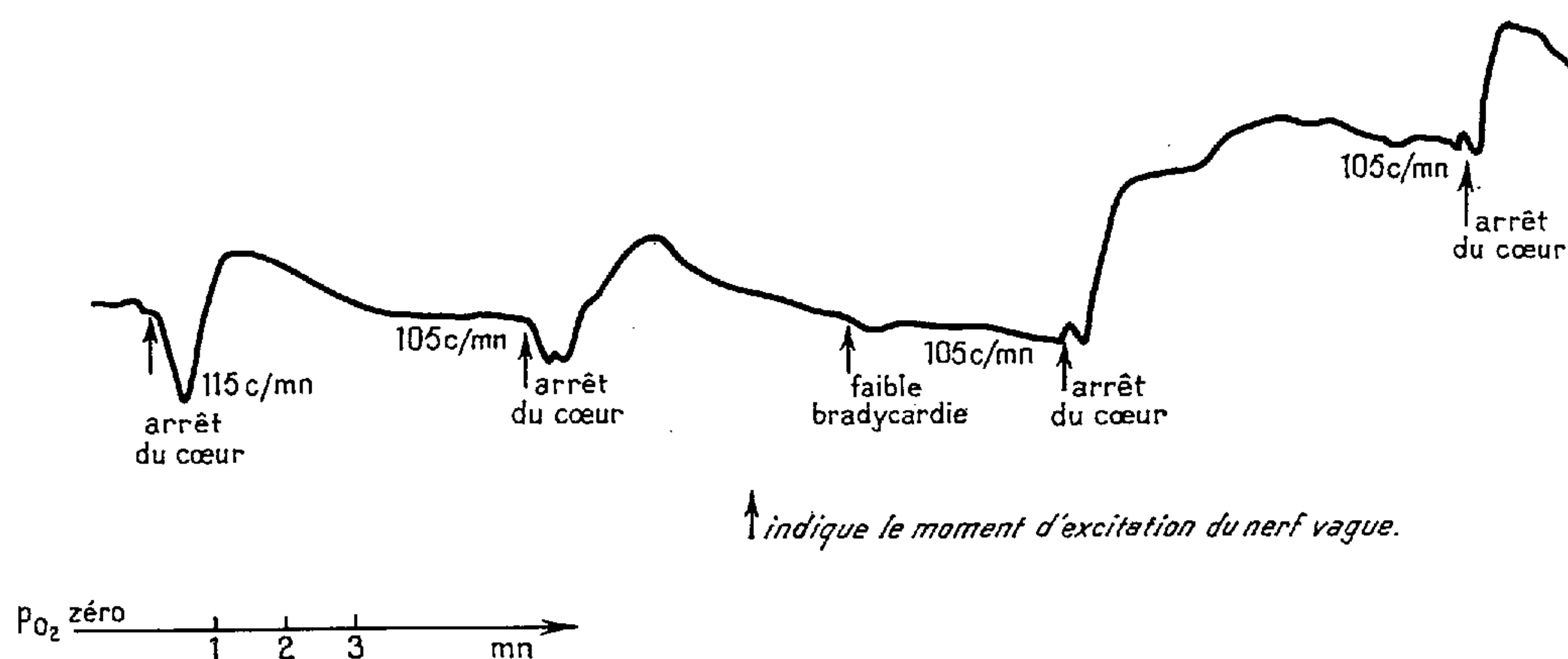


Fig. 4.

l'électrode, la valeur moyenne de pO_2 normal tissulaire est retrouvée. Ces variations toniques du cœur en fonctionnement sinusal rendent particulièrement délicates ces mesures de pO_2. Ajoutons qu'une courte période d'anoxie peut produire aussi une perte du tonus musculaire, hypotonie qui peut être permanente. Ainsi, la pO_2 que nous avons mesurée à la surface interne du cœur est la somme algébrique de différents effets : 1° changements dans la pO_2 moyenne tissulaire; 2° changements dans le flux coronaire; 3° modifications toniques. Il est à noter qu'en agissant sur le poids de l'électrode, il est possible d'éprouver les altérations toniques du muscle cardiaque.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) L. C. Clark, *Amer. Soc. for Art. Int. Organs*, 2, 1956, p. 41.
(2) D. W. Lübbers, *Pflügers Arch.*, 272, 1960, p. 56.
(3) U. Gleichman, D. H. Ingvar, D. W. Lübbers, B. Siesjö et G. Thews (sous presse).
(4) B. Rybak, *A Medicina Contemporanea*, Lisbonne, 76, n° 7, 1958, p. 295.
(5) B. Rybak et H. Cortot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 967.
(6) B. Rybak, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2234.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des facteurs qui conditionnent la fécondité des adultes et les pullulations de* Pegomyia betæ *Curt.* (Diptera Muscidæ). Note (*) de M. **Jacques Missonnier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'évolution des ovocytes de *P. betæ* s'effectue par cycles successifs. Les températures de 15 à 20° sont les plus favorables à la ponte. Des conditions de vie défavorables (températures élevées, nourriture déficiente) entraînent des phénomènes de résorption des follicules; ceux-ci ne se produisent pas quand l'action des températures élevées est interrompue pendant quelques heures par jour. Les femelles meurent sans pondre, si elles ne reçoivent que de l'eau; leur longévité est normale, leur fécondité faible, si leur alimentation ne comprend que des glucides.

Les facteurs de fécondité des Diptères hématophages et saprophages ont été très étudiés. Parmi les Diptères phytophages, seuls les Trypétidés ont fait l'objet d'observations suivies; les conditions de reproduction des Muscidés sont peu connues : les auteurs admettent que la ponte s'effectue par cycles successifs et que les adultes doivent recevoir une alimentation de nature glucidique au moins pour survivre et pondre (Blunck, Bremer et Kaufmann ([1]) pour *P. hyoscyami* Pz., Gough ([2]) pour *Leptohylemyia coarctata* Fall., Foot ([3]) et Read ([4]) pour *Chortophila brassicæ* Bché).

A. Développement des ovaires de *Pegomyia betæ* Curt. — Les ovaires de *P. betæ* comptent chacun de 35 à 45 ovarioles de type polytrophique. Peu après la mue imaginale, chaque ovariole est constitué du germarium et d'un follicule unique; un deuxième, puis un troisième s'individualisent peu après le début de la croissance du premier mais la phase de vitellogenèse des ovocytes d'un rang donné ne commence qu'après le dépôt du chorion de tous ceux qui précèdent. Un nouveau follicule se forme alors. *La maturation des œufs de* P. betæ *s'effectue donc par cycles successifs* qui débutent dans les ovarioles les plus internes et se poursuivent simultanément dans les deux ovaires. A la fin d'un cycle, les ovaires reprennent un aspect juvénile, mais chaque ovariole contient un « corps jaune ».

La ponte ne laisse pas souvent apparaître cette périodicité, les femelles déposant les œufs à leur « convenance ». Elle peut, dans certains cas, être retardée jusqu'à la fin du cycle suivant, sans subir d'altération.

Sous certaines conditions défavorables, les follicules sont affectés par des processus de résorption sans que leur rythme d'émission par le germarium soit troublé; ces phénomènes intéressent un nombre très variable d'ovarioles, en fonction des facteurs adverses. La résorption n'atteint que les follicules jeunes, de taille toujours inférieure à 500 μ, dont la première partie de l'évolution n'est pas achevée (phase de grossissement des cellules nourricières). Il semble que les réserves accumulées à la fin de ce stade ne sont plus reprises par l'organisme : l'évolution de l'ovocyte s'achève quelle que soit l'importance des conditions adverses qui provoquent alors la désorganisation des follicules du rang suivant. Quand la résorption est

terminée, il reste dans l'ovariole un « corps jaune » ne se différenciant pas de celui qui subsiste après une ponte normale. Des phénomènes identiques ont été signalés chez les Hétéroptères, les Dytiscidés, les Ichneumonidés [5], [6], [7].

B. INFLUENCE DES TEMPÉRATURES CONSTANTES OU VARIABLES. — Alors que la température-seuil minimale du développement nymphal est de 6°, celle de l'ovogenèse (et de l'embryogenèse) est voisine de 10° : un réchauffement précoce du climat au printemps avance les dates de sortie des adultes mais pas obligatoirement celles de ponte et d'éclosion des œufs. La ponte correspondant au premier cycle ovocytaire s'effectue entre les 20e et 45e jours de la vie imaginale à 10°, entre le 10e et le 20e à 18-20°; à cette température optimale, les femelles vivent en moyenne 30 à 35 jours et déposent environ 150 œufs correspondant à deux cycles; les plus fécondes effectuent quatre cycles de ponte en 50 jours. A 30°, les follicules sont tous résorbés au fur et à mesure de leur formation; mais il suffit que les femelles soient placées pendant 4 h par jour à 20°, pour que l'évolution des ovocytes et la ponte soient presque normales. Une durée de séjour de 8 h à 20° supprime toute désorganisation des follicules.

Dans les conditions naturelles, la ponte des différentes générations ne correspond en fait qu'à un seul cycle ovocytaire; elle n'est pas affectée par les fortes chaleurs de l'été (en raison du refroidissement nocturne).

C. INFLUENCE DE L'ALIMENTATION DES ADULTES. — *Les femelles ne peuvent pas vivre sans eau : mais, si elles ne reçoivent rien d'autre*, elles meurent en 4 ou 5 jours, 8 au plus sans pondre; elles ne présentent pas de phénomènes de résorption des ovocytes, sauf exception.

Si elles reçoivent une nourriture glucidique (saccharose à 10 %), elles vivent 30 à 35 jours en moyenne à 20°. La ponte, d'abord normale, cesse bientôt : les phénomènes de régression des follicules se généralisent avant que tous les ovocytes de rang 1 aient achevé leur évolution.

A la mue imaginale, les femelles ne disposent donc pas de réserves suffisantes pour vivre; une alimentation énergétique leur permet, d'une part, de subsister et d'autre part, d'utiliser pour pondre des substances peu abondantes provenant de la larve. L'importance de ces réserves utilisables au cours de l'ovogenèse varie en fonction des conditions subies pendant la vie nymphale; après un séjour de 8 à 10 mois à 3°, les pupes donnent des adultes qui ne pondent pas s'ils ne reçoivent que du sucre : les phénomènes de résorption des ovocytes se généralisent d'emblée. Donc, les conditions sous lesquelles la nymphose a lieu modifient les besoins alimentaires qualitatifs nécessaires à la ponte, en épuisant plus ou moins les substances de réserve accumulées par la larve.

Si la nourriture est riche (lait entier et sucre), l'ovogenèse s'effectue normalement pendant toute la vie imaginale. Si cette alimentation est arrêtée, les adultes meurent dans des délais très brefs quand ils ne reçoivent plus

que de l'eau; s'ils disposent d'eau sucrée à 10 %, ils continuent à vivre et à pondre.

Les besoins alimentaires des adultes de *P. betæ* sont doubles : des substances sont nécessaires à l'entretien de leur vie, d'autres à l'ovogenèse. Une partie de ces dernières provient de la larve : dans les conditions naturelles, il suffit donc que les Pégomyies trouvent une nourriture purement glucidique (nectar) pour effectuer la ponte correspondant à leur premier cycle d'ovogenèse. Nous n'avons pas observé de phénomènes de résorption des ovocytes chez les femelles capturées à l'extérieur.

Dans les champs, ce n'est donc pas l'action des facteurs alimentation et température sur les adultes qui limite les pullulations de Pégomyie; de plus en plus, le rôle de la chaleur sur les larves et les œufs paraît prépondérant [8].

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) H. BLUNCK, H. BREMER et O. KAUFMANN, *Arb. Biol. Reichsanst.*, 20, 1933, p. 517-585.
(2) H. C. GOUGH, *Bull. Ent. Res.*, 37, 1946, p. 251-271.
(3) W. H. FOOT, 85e *Ann. Rep. Ent. Soc. Ontario*, 1954, p. 42-53.
(4) D. C. READ, *Can. Ent.*, 92, 1960, p. 574-576.
(5) V. B. WIGGLESWORTH, *J. Exp. Biol.*, 25, 1948, p. 1-14.
(6) P. JOLY, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 84, 1945, p. 49-164.
(7) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2174.
(8) J. MISSONNIER, *C. R. Ac. Agric.*, 43, 1957, p. 133-137.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Recherches de la Chaire de Zoologie de l'École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

ENZYMOLOGIE. — *Recherches sur les dipeptidases de* Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus. *Extraction et purification partielle du matériel enzymatique.* Note (*) de M. **Robert Cordonnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Saccharomyces Cerevisiæ ellipsoïdeus renferme un matériel dipeptidasique composé, semble-t-il, de plusieurs enzymes : entre autres d'une dipeptidase activable par le cobalt à côté de laquelle se trouve une dipeptidase activable par l'anion $PO_4^{\equiv}$. GG et AG ([1]) paraissent les substrats les plus appropriés à la recherche d'une séparation éventuelle de ces deux enzymes ([2]).

Dans cette Note nous donnons un exemple de la technique de purification mise au point. Les teneurs en enzymes des différentes préparations sont exprimées en unités d'AG ase (UAG) et de GG ase (UGG) qui correspondent au nombre de micromolécules de substrat *l*-hydrolysées par minute et leur pureté, en activité spécifique (C) : activité par milligramme d'azote protéique ([3]).

Les résultats sont d'une bonne concordance d'une expérience à l'autre. Les quelques différences observées proviennent essentiellement des variations dans la composition des extraits bruts.

Stade 1 : *Extraction autolytique.* — 5 g de levures issues d'une culture faite au laboratoire sont plasmolysées 1 h par 0,5 ml de toluène et mis ensuite en suspension dans 5 ml d'eau distillée. Le pH du milieu (5,5 environ) est ajusté fréquemment à 7,0 par de la soude N. Après 24 h d'autolyse à 40°C, les levures sont centrifugées et 5 ml d'autolysat jaune brun (E_1) sont obtenus. E_1 contient 2 700 μg d'azote protéique, 105 UAG (C 38) et 10 UGG (C 3,4) E_1 est particulièrement riche en matériel nucléique d 280/260 = 0,47, il présente le spectre typique de l'acide ribonucléique.

L'autolyse est intéressante car elle réalise une extraction relativement sélective des enzymes : les dipeptidases sont libérées plus rapidement que les polypeptidases. De plus, au cours de l'autolyse, il se produit une certaine purification de l'extrait brut grâce aux endopeptidases et nucléases présentes dans le milieu.

Stade 2 : *La dialyse.* — E_1 est ajusté à pH 8,0 avec NaOH N, le précipité formé contenant des phosphates et quelques résidus nucléiques est éliminé par centrifugation et le surnageant est mis à dialyser 48 h à 5°C dans un boyau de cellophane contre de l'eau distillée à pH 8,0. On recueille 10 ml de dialysat (E_2) qui contiennent 2 700 μg d'azote protéique, 130 UAG (C 48) et 30 UGG (C 11), d 280/260 = 0,89.

La dialyse est la condition indispensable à une bonne efficacité du stade suivant, la percolation sur Dowex 1, (a) en abaissant le niveau de la force ionique; (b) en éliminant de nombreux anions qui satureraient inutilement l'échangeur, en particulier des phosphates et les composés

nucléiques les plus dégradés. Elle élimine aussi des inhibiteurs et activateurs dipeptidasiques.

Stade 3 : *Percolation sur Dowex* 1 X 8 Cl^-. — E_2 ajusté à la concentration 0,01 mol dans un tampon « Tris » (Trihydroxyméthylaminométhane) HCl pH 8,0, est introduit sur une colonne réfrigérée (38 × 1,2 cm) contenant 25 ml Dowex 1 X 8 Cl^- 100-200 « mesh » équilibré préalablement avec un tampon Tris HCl 0,01 mol pH 8,0; après percolation du dialysat, l'élution est poursuivie par le tampon d'équilibration de la colonne. L'effluent correspondant au volume mort de la colonne est rejeté (12,5 ml)

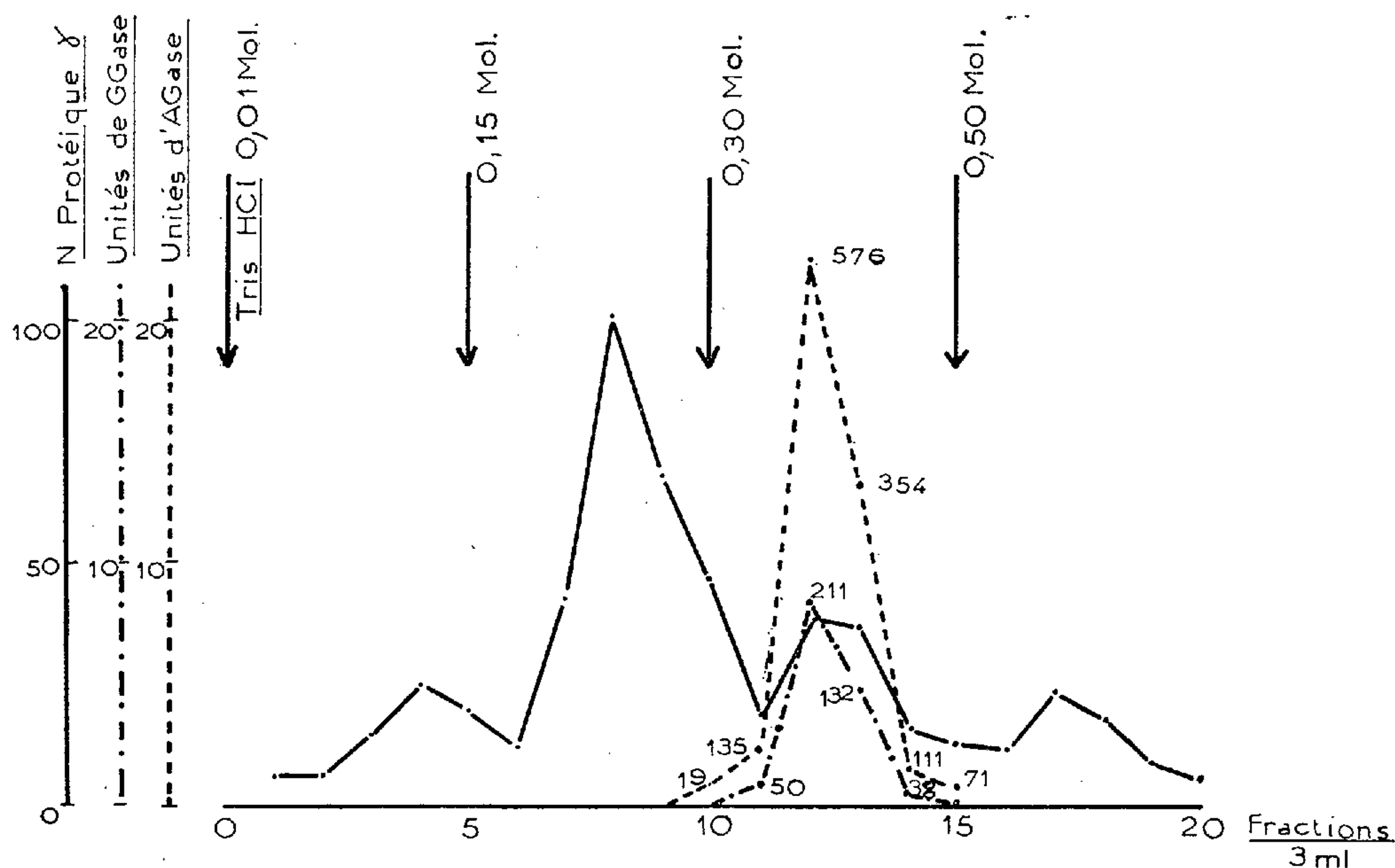


Diagramme de séparation du matériel dipeptidasique sur DEAE

et l'on recueille le matériel dipeptidasique dans les 15 ml suivants (E_3) : 1 720 μg d'azote, 139 UAG (C 80), 33 UGG (C 19), *d* 280/260 = 1,20. La plus grande partie du matériel coloré de l'autolysat est retenu sur la colonne.

Dowex 1 permet de bien séparer les protéines dipeptidasiques du matériel nucléique pourtant particulièrement difficile à éliminer dans le cas des levures puisque les techniques classiques efficaces par ailleurs : la protamine, la streptomycine et Cl_2Mn ne nous ont donné que des résultats partiels. Dowex 1 s'est révélé également plus efficace que DEAE à cet égard.

L'intérêt essentiel de ce stade est donc l'élimination du matériel nucléique non dialysable mais il augmente aussi très sensiblement l'efficacité du stade suivant.

Stade 4 : *Chromatographie sur* DEAE. — E_3 pH 8,0, 0,01 mol en tampon Tris HCl est introduit sur une colonne réfrigérée (20 × 0,8 cm) conte-

nant 5 ml de DEAE équilibrée avec Tris HCl pH 8,0, 0,01 mol. Les protéines de E_3 sont fixées sur l'échangeur et leur désorption réalisée, suivant le schéma résumé sur le diagramme ci-dessous, par le tampon Tris HCl pH 8,0 dont la concentration varie de 0,01 à 0,50 mol.

Ce diagramme qui concerne une expérience de purification autre que celle décrite dans cette Note, montre que :

— La DEAE permet un bon fractionnement des protéines; le matériel dipeptidasique en particulier est bien isolé dans la fraction 0,30 mol de 15 ml (E_4).

Dans l'expérience décrite dans cette Note, E_4 contient 180 μg d'azote protéique, 145 UAG (C 805) et 49 UGG (C 272). L'AG ase et la GG ase sont donc purifiées respectivement 25 et 80 fois. De plus 95 % des activités endo et polypeptidasiques initiales sont éliminées ainsi que des inhibiteurs.

Ces résultats témoignent de l'intérêt de la DEAE même en ce qui concerne le fractionnement des protéines à poids moléculaire élevé des microorganismes.

— Cependant : *a.* la fraction dipeptidasique n'est pas une protéine homogène comme le montrent les variations des activités spécifiques le long des pics; *b.* il n'y a aucune ébauche de séparation de l'AG ase et de la GG ase, le rapport de ces activités spécifiques demeure en effet sensiblement constant aux erreurs d'expérience près, de sorte que le problème reste toujours posé de savoir s'il s'agit d'une enzyme attaquant différents substrats ou au contraire de deux enzymes ayant chacune leur substrat spécifique.

En définitive, ces deux chromatographies successives sur Dowex 1 et DEAE, permettent d'obtenir un extrait dipeptidasique débarrassé de l'essentiel de ses impuretés nucléiques et de 90 à 95 % des protéines inactives ([4]).

(*) Séance du 17 juillet 1961.

([1]) GG et AG, glycyl-glycine et *dl*-alanyl-glycine.

([2]) R. Cordonnier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 748.

([3]) Azote protéique estimé colorimétriquement par la méthode de Lowry (*J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265).

([4]) Le Professeur Desnuelle nous a conseillé pour la réalisation de travail.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Technologie agricole, Montpellier.*)

MICROBIOLOGIE. — *Les propriétés antagonistes réciproques parmi les* Erwinia. *Discussion de la position taxonomique de ce genre.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Robert Courrier.

Les *Erwinia* produisent des bactériocines actives sur différentes cultures de ce genre, sur *E. coli*, *P. fluorescens* et *Serratia* diverses. Le spectre d'activité de ces antibiotiques permet d'affirmer qu'ils forment une nouvelle famille de bactériocines. L'action de quelques coliphages sur certaines *Erwinia* justifie la position actuelle de ce genre dans la famille des *Enterobacteriaceæ*.

Le récent transfert [Kauffmann ([1])] des *Erwinia* de la famille des *Pseudomonadaceæ* dans celle des *Enterobacteriaceæ* (tribu des *Klebsielleæ*) nous a incités à rechercher le pouvoir bactériocinogène dans ce genre. Dans ce dessein, nous avons étudié 3 souches d'*Erwinia* (ou *Pectobacterium*) *carotovora* var. *graminarum* (B 5, B 97 et B 179), 2 d'*E. carotovora* f. sp. *zeæ* (B 53 et B 169), 1 d'*E. carotovora* isolée de *Pelargonium capitatum* (B 374), 1 d'*E. aroïdeæ* (B 493), 1 d'*E. lathyri* (B 523), 1 d'*E. salicis* (B 226) ([5]).

La propriété bactériocinogène a été recherchée, d'une part, par la technique de Fredericq et Levine ([2]), d'autre part, par l'induction des cultures au moyen des rayons ultraviolets ([3]) (essais des liquides surnageants après centrifugation et stérilisation par le chloroforme).

Pour mettre cette propriété en évidence, nous avons employé les souches révélatrices suivantes : B, K 12 S d'*Escherichia coli*, Y 6 R de *Skigella paradysenteriæ*, P 10 S de *Pseudomonas pyocyanea*, 17-60 de *Serratia plymuthicum*, 18-60 de *Serratia kilensis*, B 60, P 42, P 50, U 10_2 de *Pseudomonas fluorescens* ainsi que les neuf souches d'*Erwinia* précitées.

Résultats. — *a.* La technique de Fredericq et Levine montre qu'une seule souche (B 169 d'*E. carotovera* f. sp. *zeæ*) exerce une action antagoniste nette aux dépens de la culture B 179 appartenant à la même espèce. *b.* L'étude des cultures irradiées par les rayons ultraviolets révèle, au contraire, l'existence de six cultures antagonistes dont quatre cultures d'*E. carotovora* : B 97 active sur les cultures K 12 S d'*E. coli*, 17-60 de *S. plymuthicum*, 18-60 de *S. kilensis*, B 60, P 50 et U 10_2 de *P. fluorescens*; B 179 sur B 169, B 97, B 374 et B 523 d'*Erwinia* diverses et XP 27 de *Xanthomonas pruni*; B 53 sur B 179, B 374, B 523 d'*Erwinia* diverses, 17-60 et 18-60 de *Serratia*; B 169 sur B 179, B 374, B 523 d'*Erwinia* ainsi que sur 17-60 et 18-60 de *Serratia*; la culture d'*E. aroïdeæ* B 493 active sur B et K 12 S d'*E. coli* et B 60, P 50, U 10_2 de *P. fluorescens*; la culture d'*E. lathyri* B 523 active sur B 374 d'*E. carotovora* et P 50 de *P. fluorescens*.

Les inhibitions observées ne sont pas produites par un pouvoir lysogène éventuel des cultures, les principes incriminés n'étant pas transmissibles en série (absence de plages aux dilutions limites); elles sont dues à l'élaboration de substances antibiotiques qui possèdent les propriétés générales

des bactériocines : *a.* elles exercent une activité létale sans multiplication et possèdent une structure particulaire, comme le démontre l'examen des courbes de survie des cultures sensibles soumises à l'action des diverses dilutions de ces agents; *b.* leur action est spécifique, puisqu'elle se limite à certaines cultures des espèces sensibles. Ainsi, chaque préparation antibiotique s'individualise par son spectre d'activité; cette constatation laisse prévoir l'existence d'un nombre élevé de bactériocines différentes; *c.* elles sont généralement résistantes à la trypsine, thermolabiles (inactivation habituelle par chauffage à 60°C pendant 30 mn) et précipitables de leurs suspensions par le sulfate d'ammonium (concentration employée : 80 % de la saturation); *d.* la propriété antibiotique de certaines souches est inductible par les ultraviolets dans les conditions optimales habituelles de l'induction des cultures bactériocinogènes.

Les bactériocines élaborées par les *Erwinia* inhibent donc, d'une part, des cultures appartenant à la famille des *Enterobacteriaceæ* (*E. coli*, *Serratia* diverses), d'autre part, des cultures faisant partie de la famille des *Pseudomonadaceæ* (*P. fluorescens*, *Xanthomonas*). C'est pourquoi, l'étude de leur spécificité d'action ne permet pas de préciser, comme pour les *Serratia* [4], la position taxonomique du genre *Erwinia*.

Pour tenter de confirmer ou d'infirmer cette position, nous avons recherché la formation, par ces cultures, d'autres substances antibiotiques solubles, très diffusibles, sans rapport avec les bactériocines et qui paraissent propres à certaines espèces de la famille des *Pseudomonadaceæ*. Nous avons constaté, en effet, que *P. pyocyanea*, *P. fluorescens*, diverses espèces de *Pseudomonas* phytopathogènes et de *Xanthomonas* exercent fréquemment des actions antagonistes très importantes à l'égard des autres cultures de *Pseudomonas*, de *Xanthomonas*, d'*E. coli* et *Serratia* diverses, lorsqu'elles sont examinées par la technique de Fredericq et Levine [5]. Les neuf cultures d'*Erwinia*, étudiées selon cette technique, n'exercent sur les différentes espèces précitées que des actions inhibitrices rares et peu intenses; sous ce rapport, les *Erwinia* ont donc un comportement différent, semble-t-il, de celui de la plupart des *Pseudomonadaceæ*.

Dans le dessein d'essayer de préciser la position actuelle des *Erwinia*, nous avons enfin recherché la sensibilité des *Erwinia* à divers bactériophages et bactériocines; nous avons fait agir sur les neuf cultures d'*Erwinia*, 13 marcescines, 4 fluocines, 5 pyocines (possédant un spectre étendu), toutes les colicines types de Fredericq, ainsi que quelques autres colicines isolées au laboratoire : seules la marcescine n° 18 et la fluocine R 20 agissent respectivement sur les cultures B 374 et B 179 d'*Erwinia*; en outre, les colicines E, I, S 4, S 5 sont peut-être parfois actives; d'autre part, nous avons recherché l'activité de 40 coliphages, 15 phages pyocyaniques et 56 préparations commercialisées de bactériophages de spécificité très variée. Deux bactériophages virulents, isolés d'une préparation commerciale pour usage thérapeutique, et actifs sur les souches B, K 12 S d'*E. coli*,

4 d'*Aerobacter ærogenes* et 5 de *Klebsiella* sp., lysent également quelques cultures d'*Erwinia* (notamment la souche B 179 qui est la plus sensible à ces phages). Tous les autres bactériophages sont inactifs, en particulier, tous les phages pyocyaniques tempérés et virulents que nous avons utilisés.

La sensibilité des *Erwinia* à quelques coliphages est, à notre avis, un argument en faveur de l'appartenance de ce genre à la famille des *Enterobacteriaceæ*, ce qui confirme la position taxonomique que leur a attribué Kauffmann (1).

Il convient de remarquer, cependant, que les bactériocines élaborées par l'ensemble des espèces formant la famille des *Enterobacteriaceæ* sont des colicines, excepté celles que produisent les *Erwinia* et les *Serratia* qui possèdent une spécificité propre à leur genre respectif et diffèrent nettement des colicines; cette constatation révèle l'individualité des *Erwinia* et des *Serratia* qui devraient, à notre avis, figurer dans un *groupe à part* au sein de la famille des *Enterobacteriaceæ*. Remarquons enfin que les cultures d'*E. coli*, de *Serratia*, d'une part, de *P. fluorescens* et de *Xanthomonas*, d'autre part, sont assez fréquemment sensibles aux bactériocines produites par les *Erwinia*; il se pourrait donc que ce genre fasse la transition entre la famille des *Enterobacteriaceæ* et celle des *Pseuomonadaceæ*.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) F. Kauffmann, *Int. Bull. Bact. Nom. Taxon.*, 9, 1959, p. 1.

(2) P. Fredericq et M. Levine, *J. Bact.*, 54, 1947, p. 785.

(3) F. Jacob, L. Siminovitch et E. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 295.

(4) Y. Hamon et Y. Péron, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1960, p. 818.

(5) Ces cultures nous ont été adressées par M. A. C. Hayward du Commonwealth Mycological Institute, Kew (Surrey).

(*Service des Bactériophages, Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1961.
(*Suite.*)

Études d'endocrinologie. I. *Les gonadotropines*, sous la direction de Robert Courrier et Marian Jutisz avec la collaboration de M. Aron, P. Aschheim, R. Bourrillon, H. Clauser, R. Got, R. Henry, C. Hermier, H. Hinglais, J. Legault-Démare et M. Théoleyre. II. *Rapports entre le complexe hypothalamo-hypophysaire et la fonction adrénocorticotrope*, sous la direction de Robert Courrier et Roger Guillemin, avec la collaboration de P. Dell, A. Delmas, H. Duvernoy, M. Privat de Garilhe. Paris, Hermann, 1961; 1 vol. 24 cm.

Collection universitaire de mathématiques. Leçons d'algèbre moderne, par Paul Dubreil et Marie-Louise Dubreil-Jacotin. Paris, Dunod, 1961; 1 vol. 25 cm.

Cartes ethno-démographiques de l'Afrique occidentale. Feuilles n° 2. Dakar, Institut français d'Afrique Noire (I. F. A. N.), 1960; 1 fasc. 28,5 cm (présenté par M. Théodore Monod).

Ciba foundation study group n° 8, *Problems of Pulmonary circulation*, in honour of Prof. G. Liljestrand, by A. V. S. de Reuck and Maeve O'Connor. London, Churchill, 1961; 1 vol. 19 cm.

A descriptive Atlas of New Zealand, by A. H. Mc Lintock. Wellington, R. E. Owen, Government Printer, 1959; 1 vol. 31,5 cm.

Sur l'homéomorphie de deux figures et de leurs voisinages, par Louis Antoine. Thèse. Publiée dans le *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 1921. *Sur les voisinages de deux figures homéomorphes*, par Louis Antoine, in *Fundamenta Mathematicæ* (Varsovie), Tome V, 1924; 2 fasc. 27 cm et 23,5 cm.

Extraits du *Bulletin mathématique des Facultés des sciences et des grandes écoles*. Tome I, 1934 : *Produit vectoriel de trois vecteurs* et *Les intégrales singulières de l'équation différentielle de Lagrange*, par Louis Antoine; 2 fasc. 23,5 et 27 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*. Tome I, fasc. 4, 1924 : *Le coloriage des cartes et le théorème des quatre couleurs*, par Louis Antoine; 1930 : *Le problème de la mesure*, par Louis Antoine; Tome XXVII, 1952 : *Calcul de* $\int_0^\infty \frac{\sin x}{x}\,dx$, par Louis Antoine; 2 fasc. de 23,5 cm et 1 de 27 cm.

Les cours de la Faculté des sciences et de l'E. N. S. M. *Calcul différentiel et calcul intégral*. 1e partie; 1954 : *Calcul différentiel*; 2e partie; fasc. 1 et 2, 1954 : *Calcul intégral*; 3e partie; 1953 : *Variables complexes*; 4e partie; fasc. 1 et 2 : 1954 et 1955 : *Équations différentielles*, par Louis Antoine. Nantes, Université de Rennes; 6 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 AOUT 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Assomption, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 16 août au lieu du lundi 14.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la création, à Varsovie, d'un **Centre de documentation française scientifique et technique**, ayant pour objet de contribuer à une meilleure connaissance des progrès de la science et de la technique françaises et, réciproquement, de faire mieux connaître en France les réalisations des chercheurs et des techniciens polonais.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la 49e session de l'**Indian science Congress**, qui se tiendra à Cuttack, du 3 au 9 janvier 1962.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la Chaire d'Anatomie comparée vacante au Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Hilbrand Boschma**, une série de tirages à part de ses travaux consacrés en majeure partie aux Rhizocéphales et aux Coraux de divers groupes;

— par M. **Erich Tschermak-Seysenegg**, une brochure intitulée : 60 *Jahre Mendelismus. Geschichte der Wiederentdeckung der Mendel'schen Vererbungsgesetze und ihre ersten Anwendungen auf Pflanze, Tier und Mensch.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Saint-Gobain. *Une expérience de sélection automatique de documentation.*

2° Academia Republicii populare Romîne. *C. I. Parhon. Opere alese.* Vol. IV. *Hipofiză, epifiză, suprarenale, pancreas, ovar și testicul.*

3° G. A. Radulescu. *Proprietățile țiteiurilor Romînești* (*Propriétés des pétroles roumains*).

4° Ion Atanasiu. *Cutremurele de pămînt din Romîna* (*Tremblements de terre de Roumanie*). *Concluzii, sistematizări și unele completări de* Emilia Saulea.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale des insertions de cheminées d'équilibre dites « Montage Pitot inversé »*. Note de MM. **Léopold Escande, Jacques Dat** et **Henri Saby.**

Dans une précédente Note, l'un de nous ([1]) a proposé un nouveau type d'insertion de cheminées d'équilibre qui permet d'augmenter l'influence favorable de l'énergie cinétique au droit de la cheminée sur la stabilité de l'installation.

Ainsi la condition de Thomas s'écrit, dans ce cas,

$$F_{th} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0\left[P_0 + (1+K)\frac{W^2}{2g}\right]}, \qquad \text{avec} \quad 0 < K < 1.$$

Pour des installations de basses chutes caractérisées par une galerie d'amenée relativement courte, le terme $W^2/2g$ peut être de l'ordre de grandeur de P_0 — l'introduction du coefficient K peut donc réduire la section de la cheminée de façon appréciable.

Nous avons utilisé une insertion de section carrée construite en Plexiglas. Une pile également en Plexiglas et profilée vers l'amont comporte le long de son axe une partie creuse faisant communiquer la cheminée avec la galerie d'amenée. La partie évidée de la pile s'ouvre vers l'aval à la manière d'un tube de Pitot inversé (*fig.* 1).

Nous avons procédé pour déterminer K de deux façons différentes :

— par mesure en régime permanent sur un modèle réduit de cheminée d'équilibre;

— par un procédé déjà utilisé par M. Gardel ([2]) pour l'étude du comportement des insertions ordinaires en régime transitoire.

Soit, en grandeurs relatives,

— q_β le débit pénétrant dans la cheminée ($q_\beta > 0$);

— h_γ, h_β, $h_{\gamma\beta}$ les pertes de charge le long de l'écoulement direct, dévié pour $q_\beta > 0$ et dévié pour $q_\beta < 0$.

La valeur de h_β pour $q_\beta = 0$ permet de déterminer K.

Les deux méthodes ont donné une même valeur de K, à savoir $K = 0{,}24$, d'où un gain appréciable et très favorable pour la stabilité.

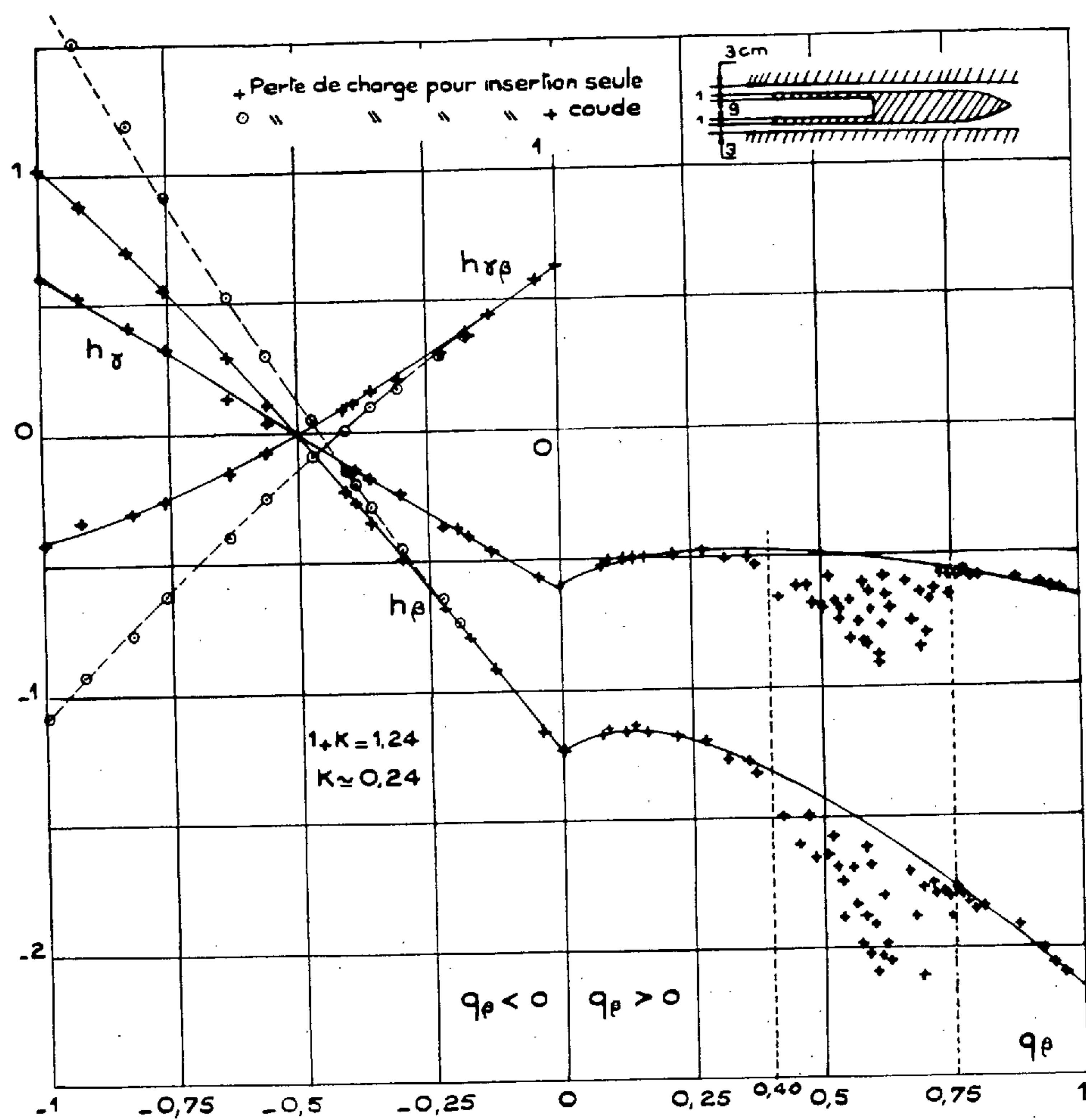


FIGURE 1

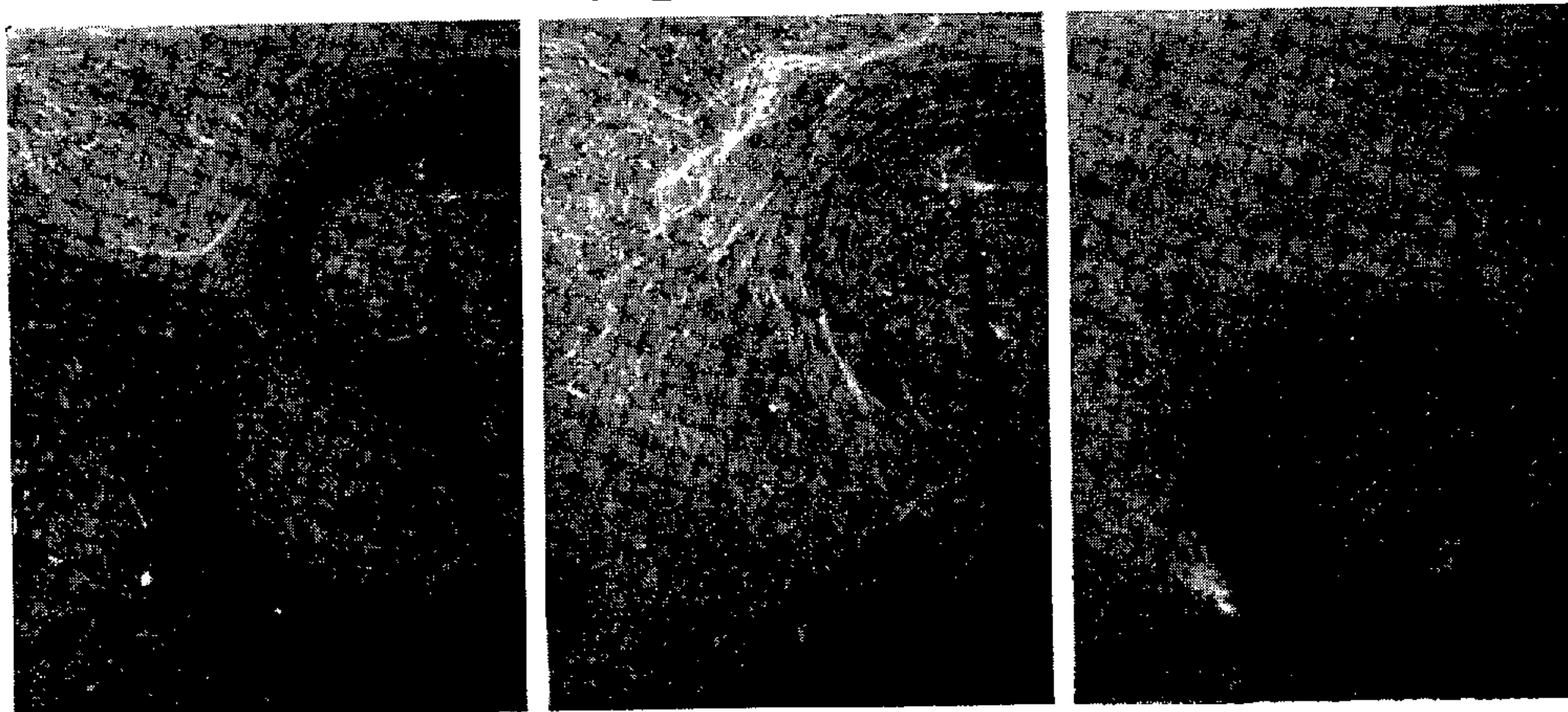


FIGURE 2

Par contre, le tracé des courbes $h_\psi = f(q_\beta)$ (*fig.* 1) (ψ étant, soit β, soit γ, soit $\gamma\beta$) met en évidence un phénomène très gênant pour l'utilisation d'une pile centrale ; en effet, comme le montre la figure 2 pour $0{,}4 < q_\beta < 0{,}75$,

d'une part les pertes de charge augmentent considérablement, d'autre part des vibrations brutales prennent naissance dans les plaques latérales de la pile.

Nous avons filmé l'écoulement au droit de l'insertion dont les dimensions sont indiquées sur la figure 1, en vue d'observer la façon dont la cheminée est alimentée au cours des manœuvres de fermeture :

— pour $0 < q_\beta < 0{,}25$ les deux veines passant de part et d'autre de la pile se rejoignent loin vers l'aval, l'écoulement et l'alimentation de la cheminée sont très réguliers;

— pour $0{,}25 < q_\beta < 0{,}40$, de légères oscillations commencent à apparaître, les tourbillons alternés prenant naissance à l'aval des plaques latérales se rapprochent de celles-ci mais ne perturbent guère l'écoulement;

— pour $0{,}4 < q_\beta < 0{,}75$, des tourbillons alternés prennent naissance à l'aval immédiat des plaques latérales, la cheminée est alimentée tour à tour par une veine latérale puis par l'autre, les tourbillons alternés obstruant l'entrée de la cheminée tantôt d'un côté tantôt de l'autre (la figure 2 montre trois aspects différents de l'écoulement pour $q_\beta = 0{,}59$). De fortes vibrations prennent alors naissance dans les plaques latérales, les pertes de charge augmentent et les points expérimentaux sont très dispersés.

— pour $0{,}75 < q_\beta < 1$, les tourbillons alternés sont brusquement rejetés vers l'aval. La cheminée se trouve alimentée de façon symétrique par les deux veines latérales et les vibrations disparaissent.

Ce phénomène a été observé pour différentes dimensions de la pile, la bande critique se déplaçant tantôt vers $q_\beta = 1$, tantôt vers $q_\beta = 0$.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2336; *Nouveaux compléments d'Hydraulique* (3e partie).

(2) GARDEL, *Chambres d'équilibre*, Édition Rouge, Lausanne.

ENDOCRINOLOGIE. — *Présence dans un extrait d'hypothalamus d'une substance qui stimule la sécrétion de l'hormone antéhypophysaire de lutéinisation* (LH). Note (*) de MM. **Robert Courrier, Roger Guillemin, Marian Jutisz, Edvart Sakiz** et **Pierre Ascheim.**

Des extraits chlorhydriques d'hypothalamus frais (rat, mouton), ou de poudre acétonique d'hypothalamus (mouton) stimulent la décharge de l'hormone de lutéinisation LH (méthode de la déplétion d'acide ascorbique ovarien, déclenchement de l'ovulation et lutéinisation chez le Rat en œstrus permanent). L'extrait est actif sous anesthésie profonde au nembutal, il perd toute activité chez l'hypophysectomisé, alors que LH est active en ces circonstances. Des extraits identiques du cortex cérébral, du cervelet (mouton), ne stimulent pas la sécrétion de LH; de même, sont inactives : α-MSH, β-MSH, lys-vasopressine, ocytocine, acétylcholine, histamine, sérotonine, bradykinine, substance P, adrénaline et nor-adrénaline.

De nombreuses observations (1), (2) permettent de concevoir que le contrôle exercé par le diencéphale sur la sécrétion antéhypophysaire de l'hormone de lutéinisation (LH) est neuro-humoral dans son mécanisme terminal. Une substance d'origine diencéphalique, de nature inconnue, commanderait la décharge de LH responsable de l'ovulation chez les espèces à fonctionnement ovarien cyclique et chez celles à ovulation provoquée. A la suite des travaux de l'un de nous qui ont permis de mettre en évidence dans l'hypothalamus, puis de purifier, une substance (CRF) qui possède les caractéristiques exigées du médiateur hypothalamique contrôlant la sécrétion de l'hormone adrénocorticotrope (ACTH), nous avons étudié la possibilité de démontrer la présence dans un extrait de l'hypothalamus d'une substance qui déclencherait la décharge de l'hormone de lutéinisation LH. Par analogie avec le symbole CRF (corticotropin releasing factor), nous parlerons de LRF (LH-releasing factor), terminologie déjà proposée par McCann (3). C'est une activité LH-hypophysiotrope.

Plusieurs méthodes ont été utilisées ici pour mettre en évidence la décharge endogène de LH : ponte ovulaire et formation de corps jaunes chez l'animal en œstrus permanent, ou déplétion de l'acide ascorbique de l'ovaire lutéinisé (4). Nous rapporterons dans une autre Note nos travaux sur la validité de cette dernière méthode comme test biologique de l'hormone LH, utilisant le rat Wistar d'élevage français. D'importantes différences existent entre le comportement des animaux d'origine Sprague-Dawley ou Holtzman (4) et de ceux utilisés ici.

Matériels et méthodes. — 1. *Animaux.* — Les animaux utilisés sont des rats femelles, souche Wistar, élevage Duterme (Condé-sur-Huisne, Orne). Ils pèsent 40-50 g à l'arrivée au laboratoire et sont maintenus dans une pièce à éclairage et température contrôlés. Ils sont nourris aux biscuits du C.N.R.Z. (Jouy-en-Josas) *ad libitum* et boivent de l'eau et du lait. 221 animaux ont été utilisés dans les expériences décrites ici.

2. *Dosage biologique de l'activité* LH. — Les animaux reçoivent une injection sous-cutanée de 75 u. i. de gonadotropine sérique de jument gravide (PMSG) [5] à l'arrivée au laboratoire et 60 h plus tard, une injection sous-cutanée de 30 u. i. de gonadotropine chorionique humaine (HCG) [5]. 9 ou 10 jours après l'injection de PMSG, ils sont utilisés pour le bio-étalonnage où l'on mesure le contenu des ovaires lutéinisés en acide ascorbique [4].

3. *Mise en évidence de l'activité* LRF. — *a.* Les extraits hypothalamiques et les diverses substances étudiées sont injectées dans la veine jugulaire ou dans la cavité péritonéale des animaux prétraités avec PMSG+HCG. Dans chaque expérience où l'on étudie l'activité LRF d'extraits ou de substances pures, une ou plusieurs doses de LH (N. I. H.-LH-S_1) [6] sont toujours injectées à des témoins pour vérifier la réponse des animaux au bio-étalonnage.

b. 12 animaux reçoivent le prétraitement PMSG+HCG et en plus trois injections sous-cutanées de 10 u. i. de prolactine (N. I. H.-P.-S_3) un, trois et cinq jours après HCG. 12 h après la dernière injection de prolactine [7], ils sont hypophysectomisés par la voie classique parapharyngée. Une heure après l'hypophysectomie, un groupe reçoit une dose de LH dans la veine jugulaire, et l'autre 2 ml d'extraits hypothalamiques (*cf.* 4 *b*) dans la cavité péritonéale; ils sont utilisés comme les animaux normaux (*cf.* 3 *a*) pour l'étalonnage de l'activité LH.

c. Sept animaux préparés avec PMSG + HCG pour le dosage de l'activité LH, sont anesthésiés au nembutal (4 mg par 100 g de poids en injection intrapéritonéale). 25 mn plus tard, quand ils sont profondément anesthésiés, on injecte à quatre animaux l'extrait hypothalamique dans la veine jugulaire et aux trois autres LH (2 μg). Mesure de l'activité LH comme plus haut (3 *a*).

d. Deux groupes de huit et six animaux, mis en œstrus permanent par une seule injection de 1,5 mg de testostérone au cours des quatre premiers jours de la vie [8], reçoivent respectivement dans la veine jugulaire : LH (2 μg) et extrait hypothalamique (0,5 ml d'un extrait HCl de la poudre acétonique correspondant à un fragment et demi d'hypothalamus de mouton). 48 h après l'injection, on prélève un ovaire avec la trompe pour observer la présence ou l'absence d'œufs tubaires et 72 h après l'injection, les animaux sont sacrifiés pour vérifier la présence ou l'absence de corps jaunes.

4. *Extraits hypothalamiques et du cortex.* — *a. Hypothalamus de rat.* — Les fragments de cerveau de rats mâles (250-350 g, poids corporel) sont prélevés après anesthésie mortelle à l'éther sur la glace carbonique et conservés à —20°C jusqu'à leur utilisation. Ils sont alors broyés dans un mortier en porcelaine avec de la poudre de verre et extraits par 0,5 ml de HCl 0,1 N/NaCl 0,9 % par fragment, à la température ambiante. L'extrait brut est alors centrifugé à 6 000 t/mn pendant 30 mn. Le volume du

surnageant (pH 3,7) est ajusté avec HCl 0,1 N/NaCl 0,9 % de façon à injecter 1 ml par rat, équivalent à deux fragments d'hypothalamus.

b. Hypothalamus de mouton. — Les fragments de cerveau de mouton adulte découpés exactement comme dans [9] sont obtenus moins de 10 mn après l'abattage par section des carotides. Ils sont prélevés sur carboglace et conservés à —20°C jusqu'à leur utilisation. Trente fragments (34 g, poids frais) sont broyés comme ci-dessus en présence de 25 ml de HCl 0,1 N/NaCl 0,9 % à température ambiante. L'extrait est alors centrifugé à 6 000 t/mn pendant 30 mn; on obtient 31 ml d'un extrait brut (LL 11) (pH 4) dont 1 ml correspond à environ un fragment d'hypothalamus.

c. Poudre acétonique. — Cent fragments d'hypothalamus (118 g, poids frais) sont broyés dans un broyeur Vir-Tis en présence de 200 ml d'acétone anhydre. Le broyat est complété à 5 l avec de l'acétone et agité pendant 2 h à la température ambiante. On filtre sur büchner et reprend par 5 l d'acétone fraîche. On agite de nouveau pendant 2 h, filtre sur büchner, lave le gâteau par l'éther anhydre exempt de peroxydes et sèche sur papier filtre; on obtient 18 g de poudre. 5,4 g de poudre acétonique (correspondant à 30 fragments d'hypothalamus) sont macérés dans un mortier pendant 30 mn avec de la poudre de verre en présence de 22 ml, soit de HCl 0,05 N, soit de HCl 0,05 N/NaCl 0,9 %. L'extrait est centrifugé pendant 30 mn à 6 000-7 000 t/mn, à la température ambiante. On obtient 9 à 11 ml d'un extrait brut (LL 13, LL 18) (pH 5) dont 0,5 ml correspond à environ 1,5 fragment d'hypothalamus. Dans le cas d'un extrait par HCl 0,05 N, on ajoute avant le dosage biologique du NaCl solide, q. s. p. 0,9 % (LL 14).

d. Extrait du cortex cérébral et du cervelet. — Pour contrôles, on fait l'extraction de fragments provenant, soit de deux cerveaux (lobes temporal, frontal, occipital), soit de trois cervelets de mouton. Les extraits (LL 12, LL 16) sont préparés à partir des tissus frais (pas de poudre acétonique) par HCl 0,1 N/NaCl 0,9 %, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les fragments hypothalamiques.

5. *Substances pures ou hautement purifiées.* — Les substances suivantes ont été injectées dans la veine jugulaire pour en étudier l'activité LRF possible : lysine-vasopressine [10], 5, 15, 30, 100, 500, 1000 milliunités; ocytocine [11], 1 u.; α-MSH [10], 100 μg; β-MSH [10], 100 μg; adrénaline, 2 μg; nor-adrénaline, 2 μg; acétylcholine, 0,02 μg; histamine, 300 μg; 5-hydroxytryptamine (créatinine sulfate), 25 μg; bradykinine [11], 0,02 μg; substance P [12], 10 u.

6. *Analyses statistiques des résultats.* — Nous rapporterons dans une autre Note une étude détaillée de nos conclusions sur l'évaluation mathématique des résultats bruts obtenus dans le test de l'acide ascorbique ovarien. Disons seulement que les variations des contenus d'acide ascorbique ovarien dans les différents groupes ont été étudiées sur des valeurs ajustées par covariance entre acide ascorbique total et poids ovarien.

TABLEAU I.

Réponse à trois doses de LH *dans le test de l'acide ascorbique ovarien.*

Traitement (µg).	Nombre d'animaux.	A. A. O. (¹) (µg).
LH 0,5	5	72,37 ± 5,50
LH 1,0	5	52,47 ± 5,89
LH 2,0	5	29,87 ± 5,27

Analyse de variance et étude de la courbe de régression.

Source de variation.	D. L.	Carré moyen.	F.
Variation entre groupes	2	2 260,40	25,58
–Variation due à la régression	1	4 514,77	51,09 **
–Déviation depuis la régression	1	6,04	1
Erreur	12	88,37	–
$F_{0,05} = 4,75$		$F_{0,01} = 9,33$	

(¹) A. A. O. : Acide ascorbique ovarien total, ajusté par covariance au poids de l'ovaire.

TABLEAU II.

Déplétion de l'acide ascorbique ovarien sous l'action de l'hormone lutéinisante LH.

Nº de protocole expérimental.	Traitement (µg).	Nombre d'animaux.	A. A. O. (¹) avant traitement.	A. A. O. (¹) après traitement.	Différence.	S_d. Erreur standard de la différence.	$t = \frac{m_1 - m_2}{S_d}$.	Signification.	Déplétion A.A.O. (%).
3861	LH 2	5	39,98	25,14	−14,84	4,02	3,69	0,01	37,1
3862*a*	2	3	70,53	37,47	−33,06	10,15	3,26	0,05	46,9
3871	2,5	5	78,92	36,58	−42,34	4,07	10,39	0,001	53,6
3877	1	5	67,48	42,78	−24,70	3,75	6,58	0,001	36,6
3877	2	5	68,34	27,12	−41,22	4,02	10,25	0,001	60,3
3877	2	5	84,42	35,12	−49,30	6,59	7,48	0,001	58,4
3878	2	5	21,10	7,42	−13,68	3,74	3,66	0,01	64,8
3879	2	4	83,71	34,34	−49,37	15,35	3,22	0,05	59,0
3881 *a*	2	5	76,42	17,38	−59,04	6,27	9,42	0,001	77,2

(¹) A. A. O. : Acide ascorbique ovarien total (en µg), ajusté par covariance au poids de l'ovaire.

TABLEAU III.

Déplétion de l'acide ascorbique ovarien après LH *et extrait hypothalamique chez l'hypophysectomisé.*

Nº de protocole expérimental.	Traitement.	Nombre d'animaux.	A. A. O. (¹) avant traitement.	A. A. O. (¹) après. traitement.	Différence.	S_d. Erreur standard de la différence.	$t = \frac{m_1 - m_2}{S_d}$.	Signification.	Déplétion A. A. O. (%).
3873	LH 2,5 µg	6	49,42	32,41	−17,01	3,07	5,54	0,001	34,4
3873	LL 11	6	67,18	70,25	+ 3,07	6,77	0,45	n. s.	–

(¹) A. A. O : Acide ascorbique ovarien total (en µg), ajusté par covariance au poids de l'ovaire.

TABLEAU IV.

Effets de l'extrait hypothalamique sur la sécrétion endogène de LH.

Nº de protocole expérimental.	Traitement.	Nombre d'animaux.	A. A. O. (1) avant traitement.	après traitement.	Différence.	S_d. Erreur standard de la différence.	$t = \frac{m_1 - m_2}{S_d}$.	Signification.	Déplétion A. A. O. (%).
3871 *c*....	LL 11 i. p.	8	70,27	52,02	—18,25	8,25	2,21	0,05	25,97
3871.....	LL 11 i. v.	5	70,01	50,49	—19,52	4,43	4,41	0,01	27,88
3877.....	LL 13 i. v.	8	77,43	29,96	—47,47	7,91	6,00	0,001	61,30
3877.....	LL 14 i. v.	6	72,27	32,76	—39,51	7,13	5,54	0,001	54,70
3879 *a*....	LL 18 i. v.	6	94,12	42,82	—51,30	8,45	6,07	0,001	54,50
	Absence d'effets des extraits de cortex cérébral et du cervelet.								
3877.....	Cortex cér. LL 12	5	67,22	51,48	—15,74	7,34	2,14	n. s.	23,4
3878.....	Cervelet LL 16	5	26,82	26,06	— 0,70	5,48	0,14	n. s.	2,6

(1) A. A. O. : Acide ascorbique ovarien total (en μg), ajusté par covariance au poids de l'ovaire.

TABLEAU V.

Absence d'action de diverses substances neurohumorales sur la sécrétion endogène de l'hormone LH.

Nº de protocole expérimental.	Traitement.	Nombre d'animaux.	A. A. O. (1) avant traitement.	après traitement.	Différence.	S_d. Erreur standard de la différence.	$t = \frac{m_1 - m_2}{S_d}$.	Signification.	Déplétion A. A. O. (%).
3861.....	5 mu. (*) Vasopressine	5	50,70	57,06	+ 6,36	5,09	1,25	n. s.	–
3861.....	15 mu.	5	51,91	50,49	— 1,42	3,99	0,35	n. s.	2,7
3861.....	30 »	5	43,67	50,33	+ 6,66	6,02	1,11	n. s.	–
3861.....	100 »	5	64,56	63,44	— 1,12	5,74	0,19	n. s.	1,7
3861.....	500 »	5	39,22	39,34	+ 0,12	2,38	0,05	n. s.	–
3871.....	500 »	5	78,11	98,39	+20,28	8,26	2,45	0,05	–
3871.....	1 000 »	5	67,98	83,52	+15,54	12,33	1,26	n. s.	–
3871.....	Ocytocine	5	77,64	96,46	+18,82	11,05	1,70	n. s.	–
3873.....	α-MSH	7	47,77	56,27	+ 8,50	6,03	1,41	n. s.	–
3873.....	β-MSH	6	52,84	63,74	+10,90	7,84	1,39	n. s.	–
3881 *a*....	Bradykinine	5	29,54	46,12	+16,58	6,43	2,58	0,05	–
3881 *a*....	Histamine	5	59,53	52,69	— 6,84	12,04	0,57	n. s.	11,5
3881 *a*....	Sérotonine	5	40,74	52,48	+11,74	6,75	1,74	n. s.	–
3881 *a*....	Acétylcholine	5	50,40	62,50	+12,10	4,24	2,85	0,05	–
3881 *a*....	Substance P	5	48,51	62,11	+13,60	7,33	1,85	n. s.	–
3881 *a*....	Adrénaline	5	75,59	79,73	+ 4,14	19,39	0,21	n. s.	–
3881 *a*....	Nor-adrénaline	5	70,87	83,07	+12,20	4,54	2,69	0,05	–

(1) A. A. O. : Acide ascorbique ovarien total en (μg), ajusté par covariance au poids de l'ovaire.
(*) mu., milliunités.

De même, dans le tableau I, la régression a été calculée sur des valeurs ajustées par covariance.

Résultats. — La méthode d'étalonnage de l'activité LH dans nos conditions expérimentales (qui seront discutées dans une autre Note), donne une réponse linéaire, étudiée ici entre 0,5 et 2 μg du standard (N. I. H.-LH-S_1) (tableau I). La réponse à LH (tableau II) n'est pas modifiée chez l'animal hypophysectomisé (tableau III). Une dose de l'extrait hypothalamique, correspondant à 1,5 fragments d'hypothalamus de mouton, donne une réponse hautement significative, qu'il s'agisse d'extrait chlorhydrique du tissu frais (LL 11), ou d'extrait chlorhydrique (en présence ou absence de NaCl) de la poudre acétonique (LL 13, LL 14, LL 18) (tableau IV). Des résultats qualitativement similaires ont été obtenus avec les extraits d'hypothalamus de rat. L'injection par voie intrapéritonéale de l'équivalent de deux fragments d'hypothalamus de mouton (LL 11) donne une activité (LRF) évidente, mais moins importante qu'après injection intraveineuse (tableau IV). L'activité LRF de l'extrait n'est pas modifiée par l'anesthésie profonde au nembutal. Alors que LH reste actif après hypophysectomie (tableau III), l'extrait hypothalamique ne présente plus d'effets chez l'animal hypophysectomisé, montrant ainsi son activité trans-hypophysaire (tableau III). Les extraits du cortex cérébral ou du cervelet (tableau IV) (injection de l'équivalent de 2,25 g de tissu frais) se sont montrés inactifs dans les conditions où l'extrait hypothalamique est hautement actif. Tous ces extraits bruts se sont révélés toxiques à des degrés divers par la voie intraveineuse; la voie intrapéritonéale, par contre, a toujours été bien supportée, d'où son utilisation chez l'hypophysectomisé.

Vasopressine, ocytocine, α-MSH, β-MSH, bradykinine, acétylcholine, histamine, substance P, adrénaline, nor-adrénaline, aux doses injectées ont été complètement inactives (tableau V).

L'extrait hypothalamique déclenche la ponte ovulaire, suivie de l'apparition de corps jaunes, chez cinq animaux sur six (rats en œstrus permanent, *cf.* 3 *d*); l'injection de LH, avec les mêmes critères, donne huit réponses positives sur les huit animaux utilisés.

Discussion et conclusions. — Un extrait d'hypothalamus de mouton déclenche la sécrétion de l'hormone LH chez le Rat; l'effet disparaît après hypophysectomie, alors que persiste l'activité de l'hormone LH administrée. Ainsi l'action de l'extrait hypothalamique ne s'effectue pas directement sur l'ovaire, mais semble bien être trans-hypophysaire. L'extrait hypothalamique renferme donc un ou plusieurs facteurs qui semblent capables de stimuler la sécrétion de l'hormone LH. L'activité LRF ne semble pas être due aux substances suivantes : ocytocine, lys-vasopressine, acétylcholine, bradykinine, histamine, sérotonine, adrénaline, nor-adrénaline, α-MSH, β-MSH ou la substance P. Toutes ces substances ont été administrées à des doses très supérieures à la teneur de l'extrait hypothalamique injecté, en chacune d'elles.

L'activité LRF de l'extrait hypothalamique chez l'animal ayant des rapports hypothalamo-hypophysaires intacts, si elle est certainement trans-hypophysaire (disparition après hypophysectomie), pourrait cependant être exercée au niveau de l'hypothalamus lui-même, quelque substance dans l'extrait diencéphalique stimulant directement ou indirectement les noyaux hypothalamiques qui provoqueraient la décharge endogène de LH. Cette possibilité ne pourra être éliminée qu'en étudiant l'activité de l'extrait hypothalamique : 1° chez l'animal porteur d'une lésion stéréotaxique bloquant la sécrétion de l'hormone LH; 2° sur l'hypophyse isolée *in vitro*. Deux de nos protocoles expérimentaux permettent déjà cependant de considérer l'activité LRF mise en évidence ici comme vraisemblablement trans-hypophysaire et non trans-hypothalamique : 1° l'activité de l'extrait chez l'animal sous anesthésie profonde au nembutal; 2° l'activité de l'extrait sur la décharge de LH (ovulation et formation de corps jaunes) chez l'animal en œstrus permanent par injection de testostérone dès la naissance.

Plusieurs auteurs ont déjà signalé la présence d'une activité LRF dans des extraits hypothalamiques. Harris et coll. ([13]), ([14]) ont produit l'ovulation chez le Lapin et le Rat par perfusion intrahypophysaire d'un extrait acétique d'éminence médiane de lapin ou de bœuf. Avec la technique de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien, McCann et coll. ([3]) estiment avoir obtenu une légère différence entre les déplétions mesurées chez les animaux normaux ou hypophysectomisés recevant la même quantité d'un extrait hypothalamique. Ils ont conclu à la présence dans l'extrait hypothalamique d'une substance agissant sur l'hypophyse pour déclencher la sécrétion de LH. Les résultats présentés par ces auteurs comparés aux nôtres appellent quelques commentaires : la différence des effets observés par McCann et coll. entre animal normal et animal hypophysectomisé est extrêmement faible; en d'autres termes, une part considérable de l'activité de l'extrait hypothalamique de ces auteurs s'explique par quelque effet périphérique, c'est-à-dire non trans-hypophysaire. De plus, dans les travaux de McCann et coll. ([3]), ([15]), sérotonine, histamine, pitressine et vasopressine sont actives, la vasopressine et la pitressine conservant cette activité même chez l'hypophysectomisé. Par contre, Giuliani et coll. ([16]) de même que Parlow ([4]), en utilisant le même test, rapportent que la pitressine, l'adrénaline et la nor-adrénaline présentent une activité qui disparaît après hypophysectomie. Il peut s'agir là de différences de doses de ces divers produits; il peut s'agir aussi de différences qualitatives ou quantitatives du comportement à une même substance de diverses souches de rats, hypothèse qui nous paraît vraisemblable au vu des différences considérables que nous avons observées à la réponse au test de l'acide ascorbique ovarien entre rats Sprague-Dawley (Holtzman) d'élevage américain et rats Wistar (Duterme) d'élevage français ([17]). Signalons enfin les observations de Moszkowska et Kordon ([18],) ([19]) sur l'hypophyse isolée *in vitro* ou *in vivo*, en présence ou en absence d'hypothalamus, et qui ont été interprétées par ces auteurs comme traduisant un effet (humoral) d'origine hypothalamique sur la sécrétion des gonadotropines par les fragments ou greffons hypophysaires.

Les résultats que nous avons mentionnés dans cette Note révèlent un effet LRF hautement spécifique de l'extrait d'hypothalamus. Cet effet semble devoir être attribué à une substance nouvelle qui reste à caractériser et qui représente peut-être le médiateur neuro-humoral ultime du contrôle diencéphalique de la sécrétion de l'hormone d'ovulation LH ([20]).

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) J. Benoît et I. Assenmacher, *Arch. Anat. microsc. et Morph. exper.*, 42, 1953, p. 334.

([2]) Control of ovulation, 1 vol., C. A. Villee, Pergamon Press. Publ., Paris, 1961.

([3]) S. M. McCann, S. Taleisnik et H. M. Friedman, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 104, 1960, p. 432.

([4]) A. F. Parlow, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

([5]) Gonadotropines sérique et chorionique, Laboratoire de l'Endopancrine, Paris.

([6]) Hormone de lutéinisation, LH (N. I. H.-LH-S_1) et prolactine (N. I. H.-P. S_3), don de Endocrinology Study Section, N. I. H. Bethesda, U. S. A.

([7]) J. M. Baird, R. O. Wolff et E. G. Rennels, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 106 1961, p. 362.

([8]) C. A. Barraclough et R. A. Gorski, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 68.

([9]) R. Guillemin, W. R. Hearn, W. R. Cheek et D. E. Housholder, *Endocrinology* 60, 1957, p. 688.

([10]) Lys-vasopressine 320 u./mg, α-MSH $1,5.10^7$ u./mg, β-MSH $4,5.10^6$ u./mg, Guillemin et Schally, Baylor University College of Medicine, Houston, U. S. A.

([11]) Ocytocine et bradykinine de synthèse, Sandoz S. A., Bâle.

([12]) Substance P, 12,5 u./mg, don du Professeur U. S. von Euler, Karolinska Institutet, Stockholm.

([13]) G. W. Harris, in ([2]), p. 56.

([14]) H. J. Campbell, G. Feuer, J. Garcia et G. W. Harris, *J. Physiol.*, 157, 1961, p. 30.

([15]) S. M. McCann et S. Taleisnik, *Amer. J. Physiol.*, 199, 1960, p. 847.

([16]) G. Giuliani, L. Martini, A. Pecile et M. Fochi, *1st Intern. Cong. Endocrinol.*, Copenhague, 1960, p. 29.

([17]) En préparation.

([18]) A. Moszkowska, *C. R, Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1945.

([19]) A. Moszkowska et C. Kordon, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 431.

([20]) Ces travaux ont été exécutés avec l'aide technique de Mlle J. Oxombre et de Mme G. Ribot.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence inconditionnelle des séries orthogonales.* Note (*) de M. **K. Tandori**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Les conditions données par Orlicz (ci-dessous) relatives à la convergence inconditionnelle presque partout des séries de fonctions orthogonales sur (0, 1) ne peuvent être affaiblies.

Soit $\{\varphi_n(x)\}$ un système de fonctions orthonormées dans l'intervalle (0, 1). Nous disons que la série orthogonale $\sum a_n \varphi_n(x)$ converge inconditionnellement presque partout, si elle converge sur (0, 1) presque partout même après avoir changé arbitrairement l'ordre de ses termes. (Bien entendu, l'ensemble de mesure nulle où la série ne converge pas peut changer avec l'ordre des termes.)

M. Orlicz ([1]) a démontré le théorème suivant :

Soit $\{\lambda(n)\}$ une suite croissante de nombres positifs. Supposons qu'il existe une suite de nombres naturels $\{n_k\}$ telle que $\log n_{k+1} \leqq \varkappa \log n_k$ et que

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda(n_k)} < \infty,$$

si la condition

$$(1) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \lambda(n) \log^2 n < \infty$$

est satisfaite, la série orthogonale $\sum a_n \varphi_n(x)$ converge presque partout inconditionnellement pour tout choix du système orthonormé $\{\varphi_n(x)\}$.

On a posé plusieurs fois ([2]) la question de savoir si les conditions imposées à la suite $\{\lambda(n)\}$ sont les meilleures, ou bien si elles sont susceptibles d'affaiblissement. La réponse est négative on a en effet le théorème suivant :

I. *Soit $\{\lambda(n)\}$ une suite croissante de nombres positifs tels que*

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda(2^{2^k})} = \infty,$$

il existe alors une suite de coefficients $\{a_n\}$, telle que la condition (1) *soit remplie, et un système $\{\Phi_n(x)\}$ de fonctions orthonormées dans l'intervalle* (0, 1), *tel que la série orthogonale $\sum a_n \Phi_n(x)$ diverge presque partout, si ses termes sont rangés dans un ordre convenable.*

Notre théorème est une conséquence des théorèmes suivants :

II. *La condition*

$$(2) \qquad \sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\sum_{n=2^{2^m}+1}^{2^{2^{m+1}}} a_n^2 \log^2 n} < \infty$$

entraîne la convergence inconditionnelle presque partout de la série orthogonale

(3) $$\sum a_n \varphi_n(x)$$

pour tout choix du système $\{\varphi_n(x)\}$ *orthonormé dans* (0, 1).

III. *Soit* $\{a_n\}$ *une suite descendante de nombres positifs tels que*

(4) $$a_{2^{2^m}+1} \leq C a_{2^{2^{m+1}}} \qquad (m = 0, 1, \ldots),$$

où $C > 0$ *est une constante indépendante de m. Si la condition* (2) *n'est pas satisfaite, il existe sur* (0, 1) *un système orthonormé* $\{\Phi_n(x)\}$ *tel que la série orthogonale* $\sum a_n \Phi_n(x)$ *diverge presque partout pour un certain arrangement de ses termes.*

La démonstration détaillée de ces deux théorèmes est longue et assez compliquée. Nous nous contentons ici de montrer que notre théorème principal I est une conséquence presque immédiate du théorème III.

En effet, si $0 < \lambda(n) \leq \lambda(n+1)$ et $\sum_{k=1}^{\infty} 1/\lambda(2^{2^k}) < \infty$, on construit aisément une suite positive et croissante $\{\mu(n)\}$ telle que

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\mu(2^{2^k})} < \infty, \qquad \text{mais} \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\lambda(2^{2^k})\,\mu(2^{2^k})}} = \infty.$$

En posant donc pour tout $k = 0, 1, \ldots$ et $2^{2^k} < n \leq 2^{2^{k+1}}$,

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{2^{2^{k+1}} - 2^{2^k}}} \cdot \frac{1}{2^{k+1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda(2^{2^k})\,\mu(2^{2^k})}},$$

la suite $\{a_n\}$ satisfait à la condition (4), mais elle ne satisfait pas à la condition (2), puisque

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\sum_{n=2^{2^m}+1}^{2^{2^{m+1}}} a_n^2 \log^2 n} \geq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\lambda(2^{2^m})\,\mu(2^{2^m})}} = \infty.$$

Il existe donc, grâce au théorème III, un système orthonormé $\{\Phi_n(x)\}$ tel que la série $\sum a_n \Phi_n(x)$ diverge presque partout pour un certain ordre de ses termes, bien que la condition (1) soit remplie, car

$$\sum_{n=3}^{\infty} a_n^2 \lambda(n) \log^2 n \leq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{\mu(2^{2^m})} < \infty.$$

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) W. ORLICZ, *Bull. Intern. Acad. Sc. Polonaise Cracovie*, 1927, p. 81-115.

(2) *Voir*, par exemple, G. ALEXITS, *Konvergenzprobleme der Orthogonalreihen*, Budapest, 1960, p. 100, ou N. N. VOLKOFF et P. A. OULIANOFF, *Appendice* à la traduction russe du livre de R. COOKE, *Infinite matrices and sequence spaces*, Moscou, 1960, p. 452-453.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les hyper-continus projectifs.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une définition des hyper-continus projectifs de type transfini et sa bonne ordination par les applications nommables.

33. Dans les Notes précédentes ([1]), j'ai discuté la nommabilité d'êtres mathématiques dans une hyper-analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$. Pour développer constructivement notre discussion, il faut préciser la nommabilité des domaines fondamentaux $\mathfrak{H}_0$ et $\mathfrak{H}$.

Pour développer constructivement une analyse relative, j'ai défini ailleurs le *continu projectif* ([2]). Or, comme les hyper-analyses relatives sont une généralisation des analyses relatives, on peut considérer une généralisation de la notion du continu projectif et les *hyper-continus projectifs* sont ceux obtenus en accord avec une telle notion généralisée.

34. Pour définir les hyper-continus projectifs de type transfini, prenons une hyper-analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et posons d'abord $\mathfrak{K}^{(0)} = \mathfrak{R}^{(0)}$. Puis, étant donné un type α de $\rho(\mathfrak{H})$, supposons que $\beta < \alpha$ entraîne $K^{(\beta)} = \mathfrak{R}^{(\beta)}$. Alors, par l'induction transfinie, on peut définir les ensembles $\mathfrak{K}_E^{(\alpha)}$ $(E \in O_1^{(\alpha)}(\mathfrak{H}))$ comme suit : Si l'on a $\tau(E) = 0$, $K_E^{(\alpha)}$ est l'ensembe de toutes les fonctionnelles définies sur $\mathfrak{H}^{(\alpha)}$ et nommables $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_6^{(\alpha)}, \mathfrak{H}^{(\alpha)})$ et

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}_E^{(\alpha)} &= \pi_\alpha^{(\alpha)} \mathfrak{K}_F^{(\alpha)}, \quad \text{si E est isolé et } \tau(E) + \tau(F) + 1, \\ &= \bigcup_{F <_0 E} \mathfrak{K}_F^{(\alpha)}, \quad \text{si E est limite.} \end{aligned}$$

Dès lors, $E <_0 F$ entraîne $\mathfrak{K}_E^{(\alpha)} \mathfrak{K} \subseteqq_F^{(\alpha)}$. S'il existe un nombre ordinal G de $O_n^{(\alpha)}(\mathfrak{H})$ tel que $G <_0 F$ entraîne $\mathfrak{K}_G^{(\alpha)} = \mathfrak{K}_F^{(\alpha)}$, on pose $\mathfrak{K}^{(\alpha)} = \mathfrak{K}_G^{(\alpha)}$ et on l'appelle l'*hyper-continu projectif* du type α.

D'après la définition, on a $\pi_\beta^{(\alpha)} \mathfrak{K}^{(\alpha)} = \mathfrak{K}^{(\alpha)}$, où $\beta \leqq \alpha$; donc c'est un hyper-continu relatif du type α.

35. Maintenant, posons $\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha)} = \mathfrak{H}^{(\alpha)} \cup \mathfrak{K}^{(\alpha)}$ et $\overline{\mathfrak{H}}_J^{(\alpha)} = \mathfrak{H}^{(\alpha)} \cup \mathfrak{J}^{(\alpha)}$, où $\mathfrak{J}^{(\alpha)}$ est l'ensemble de toutes les fonctionnelles définies sur $\mathfrak{H}^{(\alpha)}$. Dès lors, on peut définir les hyper-analyses relatives $\mathcal{A}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha)})$ et $\mathcal{A}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{H}}_J^{(\alpha)})$. Elles sont appelées *hyper-analyses projectives* de *première espèce* et de *deuxième espèce* respectivement et désignées par $\mathfrak{T}_I^{(\alpha)}$ et $\mathfrak{T}_{II}^{(\alpha)}$. De plus, α est appelé son *type*. D'après la définition, elles sont une généralisation des analyses projectives $\mathcal{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{K})$ et $\mathcal{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{L})$ respectivement.

36. Parallèlement à la bonne ordination du continu projectif $\mathfrak{K}$, on peut définir la bonne ordination de $\mathfrak{K}^{(\alpha)}$.

Pour cela, supposons que le type α soit isolé, c'est-à-dire $\alpha = \alpha_0 + 1$. Alors, d'après la définition, on a $O_r^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha_0)}) = O_1^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha_0)})$ $(n = 1, 2, \ldots)$ dans l'hyper-analyse projective $\mathfrak{T}_{II}^{(\alpha_0)}$; posons $O^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha_0)}) = O_1^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{H}}^{(\alpha_0)})$.

Pour un élément E de $O^{(\alpha_0)}(\mathfrak{S}^{(\alpha_0)})$, nous désignons par $\chi_0(E)$ l'ensemble de tous les éléments maximaux de $E^{(r)}$, où $E^{[r]} = E$. Si l'on a toujours $\tau(E^{[r']}) \neq \tau(E^{[r'']})$ pour deux éléments r', r'' distincts et arbitraires, on dit que E est uniforme et s'il existe un élément r' de $\chi_0(E)$ tel qu'on ait $(E^{[r']}) = \xi$ pour chaque nombre ordinal ξ tel que $\xi < \tau(E)$, on dit que E est *complet*. Dès lors, si E est uniforme et complet, l'application $O(r') = E^{[r']}$, où r' est une variable sur $\chi_0(E)$, est biunivoque et son contre-domaine consiste en nombres ordinaux plus petits que E. Dès lors, on a le

THÉORÈME FONDAMENTAL. — *Supposons qu'on ait $\alpha_0 \geq 1$ et qu'il existe un nombre $D^{(\alpha_0)}$ ordinal et nommable $(P^{(\alpha_0)}, \mathfrak{S}^{(\alpha_0)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha_0)})$ de $O^{(\alpha_0)}(\mathfrak{S}^{(\alpha)})$ et une application $F^{(\alpha_0)}(z)$ nommable $(P^{(\alpha_0)}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha_0)})$ telle que : 1° $D^{(\alpha_0)}$ soit uniforme et complet; 2° le domaine de $F^{(\alpha)}(z)$ est $\chi_0(D^{(\alpha)})$ et son contre-domaine est $\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}$; 3° $F^{(\alpha_0)}(z)$ soit biunivoque sur son domaine. Dès lors, il existe un nombre $D^{(\alpha)}$ ordinal et nommable $(P^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$ de $O^{(\alpha)}(\mathfrak{S}^{(\alpha)})$ et une application $F^{(\alpha)}(z)$ nommable $(P^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)}$ telle que : 1° $D^{(\alpha)}$ soit uniforme et complet; 2° le domaine de $F^{(\alpha)}(z)$ est $\chi_0(D^{(\alpha)})$ et son contre-domaine est $\mathfrak{K}^{(\alpha)}$; 3° $F^{(\alpha)}(z)$ soit biunivoque sur son domaine.*

37. Pour démontrer le théorème fondamental, considérons d'abord la bonne ordination de $\mathfrak{K}_{E_0}^{(\alpha)}$, où $\tau(E_0) = 0$. Comme les éléments de $\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}$, ont bien ordonnés par l'application $F^{(\alpha_0)}(z)$, on peut donner le

LEMME 1. — *Il existe une application $F_{E_0}^{(\alpha)}(z)$ nommable $(P_1^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$ définie sur $\mathfrak{X}_0(D^{(\alpha_0)})$, biunivoque et dont le contre-domaine est $\mathfrak{K}_{E_0}^{(\alpha_0)}$, où $\tau(E_0) = 0$.*

38. Nous définirons les applications $f^{(\alpha)}(x, y)$ nommables $(P_1^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$ et dont leur contre-domaine est $K^{(\alpha)}(x)$, comme suit : 1° Leur domaine est $\mathfrak{U}_{N^{(\alpha)}}(x) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}}(y)$; 2° $\mathfrak{K}_{E_0}^{(\alpha)} \subseteqq K^{(\alpha)}(x) \subseteqq \mathfrak{J}^{(\alpha)}$; 3° Quel que soit l'ensemble E tel que $\mathfrak{K}_{E_0}^{(\alpha)} \subseteqq E \subseteqq \mathfrak{J}^{(\alpha)}$, il existe un élément x de $\hat{\mathfrak{N}}^{(\alpha)}$ tel que $E = K^{(\alpha)}(x)$, où $\hat{\mathfrak{N}}^{(\alpha)}$ est l'ensemble de toutes les fonctionnelles non négatives et définies sur $\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}$.

Dès lors, on a le

LEMME 2. — *L'ensemble A de tous les éléments x de $\mathfrak{U}_{\hat{\mathfrak{N}}^{(\alpha)}}(x)$, tels que $K^{(\alpha)}(x)$ soit un anneau commutatif ayant l'élément d'unité, et que $a \in K^{(\alpha)}(x)$ entraîne $0(a) \in K^{(\alpha)}(x)$ et $p^{0(\alpha)} \in K^{(\alpha)}(x)$, où p est un nombre naturel, est nommable $(P_1^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$.*

Nous désignons par $N^{(\alpha)}(x)$ l'ensemble de toutes les fonctionnelles non négatives de $K^{(\alpha)}(x)$ et par $H^{(\alpha)}(x)$ celui de tous les éléments

$$r_{a_1, a_2, \ldots, a_F} = \prod_{k=1}^{N} p_k^{G_k}(a_k \in N^{(\alpha)}(x)).$$

39. Puis, nous définirons l'application $g^{(\alpha)}(x, y)$ nommable $(P_1^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$ et dont le contre-domaine est $O^{(\alpha)}(x)$, comme suit : 1° Son domaine est $U_{\hat{\mathfrak{N}}^{(\alpha)}}(x) \oplus U_{\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}}(y)$; 2° $O^{(\alpha)}(x) \subseteqq O^{(\alpha)}(\mathfrak{S}_J^{(\alpha)})$; 3° Quel que soit l'ensemble E

tel que $E \subseteqq O^{(\alpha)}(\overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$, il existe un élément x de $\hat{\mathfrak{U}}^{(\alpha)}$ tel que $E = O^{(\alpha)}(x)$.

Dès lors, on a le

LEMME 3. — *L'ensemble* B *de tous les éléments* x *de* $\mathfrak{U}_{\hat{\mathfrak{K}}^{(\alpha)}}(x)$ *tels que* : 1° $y_1 \neq y_2$ *entraîne* $g^{(\alpha)}(x, y_1) \neq g^{(\alpha)}(x, y_2)$; 2° $O^{(\alpha)}(x)$ *est un segment de* $O^{(\alpha)}(\overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$; 3° $O^{(\alpha)}(x)$ *ne contient pas l'élément maximal, est nommable* $(P_1^{(\alpha)1}, \overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$.

40. Maintenant, nous désignons par $Z^{(\alpha)}$ l'ensemble de tous les éléments $\langle x, y \rangle$ tels que : 1° $x \in M^{(\alpha)}$; 2° il existe un élément r de $H^{(\alpha)}(x)$ tel que $y = \nu(x, r)$. Posons

$$K^{(\alpha)}(u, x, y) = f^{(\alpha)}(u, x, y\, \mathfrak{K}^{(\alpha_0)}) \quad \text{et} \quad O^{(\alpha)}(u, x, y) = g^{(\alpha)}(u, x, y, \mathfrak{K}^{(\alpha_0)}),$$

où $y = \nu(x, r)$, $f^{(\alpha)}(u, x, y, z) = f^{(\alpha)}(\varphi_2(\varphi_{21}(u), r)\, z)$, et

$$g^{(\alpha)}(u, x, y, z) = g^{(\alpha)}(\varphi_2(\varphi_{22}(u), r), z).$$

Alors, d'après la définition, l'ensemble C de tous les éléments $\langle u, x \rangle$ tels que $\varphi_2(\varphi_{21}(u), r) \in A$ et $\varphi_2(\varphi_{22}(u), r) \in B$ pour tout élément y, où $y = \nu(x, r)$ est nommable $(P_1^{(\alpha)1}, \overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$.

Dès lors, on a le

LEMME 4. — *Il existe une application* $R_1(u, x, y, z)$ *définie sur* $Z^{(\alpha)} \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}}(u, z)$, *nommable* $(P_1^{(\alpha)1}, \overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$, *biunivoque et telle qu'on ait* $R_1(u, x, y, \mathfrak{K}^{(\alpha_0)}) = \pi_\alpha^{(\alpha)} K^{(\alpha)}(u, x, y)$ *pour tout élément* $\langle u, x \rangle$ *de* C.

De même, on a le

LEMME 5. — *Il existe une application* $R_2(u, x, y, z)$ *définie sur* $Z^{(\alpha)} \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{K}^{(\alpha_0)}}(u, z)$ *nommable* $(P_1^{(\alpha)1}, \overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha)}, \overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$, *biunivoque et telle que* $R_2(u, x, y, \mathfrak{K}^{(\alpha_0)})$ *soit l'ensemble de tous les nombres ordinaux* E de $O^{(\alpha)}(\overline{\mathfrak{S}}_J^{(\alpha)})$ *tels que* $\tau(E) < \Omega^{(\alpha)}(u, x, y)\, \Omega^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha_0)})$ [3].

Dès lors, en appliquant la méthode [4] de M. C. Kuratowski sur les opérations R_1 et R_2 ainsi définies, on peut démontrer le théorème fondamental.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

[1] *Comptes rendus*, 252, 1961. p. 3934; 253, 1961. p. 209.

[2] *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2275.

[3] $\Omega^{(\alpha)}(u, x, y) = \operatorname*{borne\ sup.}_{E \in O^{(\alpha)}(u,x,y)} \tau(E)$ et $\Omega^{(\alpha_0)}(\overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha_0)}) = \operatorname*{borne\ sup.}_{E \in O^{(\alpha)}(\overline{\mathfrak{S}}^{(\alpha_0)})} \tau(E)$.

[4] *Fund. Math.*, 27, 1936.

(*Mathematical Institute, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Couples de variétés non holonomes de l'espace projectif à trois dimensions.* Note (*) de MM. **Ilie Popa** et **Gheorghe Gheorghiev**, présentée par M. René Garnier.

On étudie la correspondance entre deux variétés linéaires, entre une variété et un « champ de directions » et, comme conséquence, les réseaux spatiaux.

4. *La correspondance de deux variétés linéaires.* — La géometrie de cette correspondance est donnée par les formules de Frenet-Cartan avec les deux premières conditions (2) du paragraphe 2 de la Note précédente [1] et

$$\Gamma^2_{33} - 1 = \Gamma^1_{32} = \Gamma^2_{31} = 0 \qquad (\Gamma^1_{31} - \Gamma^2_{32} \neq 0),$$

ce qui signifie que les points A_1, A_2 de la droite d'intersection des plans tangents se trouvent sur les rayons homologues incidents.

5. *La correspondance d'une variété linéaire et d'un « champ de directions ».* — A la droite A_3A_0 (considérée comme appartenant à la gerbe de centre A_3) correspond (dans la gerbe du centre A_0) la droite A_0A_2, où A_2 appartient au plan associé à A_3. Il s'ensuit que la géométrie de cette correspondance est régie par les formules de Frenet-Cartan avec les particularisations (2) et

$$\Gamma^1_{32} = \Gamma^2_{32} = 0 \qquad (\Gamma^1_{31}\Gamma^2_{33} - \Gamma^2_{31}\Gamma^1_{33} \neq 0).$$

6. *Réseaux spatiaux.* — Dans le paragraphe 2, on a exclu le cas du couple d'éléments linéaires incidents. Or, il peut être considéré comme un cas particulier de la variété du paragraphe 5 pour laquelle on a, de plus, $\Gamma^0_{33} = 0$, ce qui signifie que le plan « associé » au déplacement A_0A_3 est le plan $A_3A_1A_2$.

Cette configuration peut être interprétée comme celle d'un triplet de variétés linéaires ayant un même plan tangent.

Mentionnons une construction extrêmement simple d'un repère canonique de la variété considérée.

Quand le plan tangent commun $(A_0A_3A_1)$ tourne autour de l'arête A_iA_j, le centre A_k $(i \neq j \neq k \neq i)$ acquiert un déplacement qui détermine deux plans par A_kA_i, A_kA_j. On obtient, de cette manière, des couples de ternes de plans qui se coupent respectivement en A_2 et U (point unitaire du repère).

Il convient de considérer la variété duale de celle-ci, qui est celle d'un système triple de variétés linéaires de même centre ou, ce qui est la même chose, la configuration remarquable d'un réseau spatial.

G. Fubini et E. Bortolotti ont étudié à fond cette catégorie de réseaux. On voit, par ce qui précède, la manière dont l'étude des réseaux spatiaux se déduit de la théorie présentée plus haut.

Nous indiquons, en peu de lignes, une manière directe de cette étude. Soient A_0A_i $(i = 1, 2, 3)$ les tangentes aux lignes du réseau. Les

sommets A_i, de même que les points unitaires U_{jk}, se trouvent sur les caractéristiques des plans $A_0A_iA_j$ déplacés le long de A_0A_k. On a exclu le cas où les caractéristiques sont incidentes.

Donc la géométrie des réseaux spatiaux est régie par les formules de Frenet-Cartan avec les particularisations

$$\Gamma_{13}^{3} = \Gamma_{21}^{1} = \Gamma_{32}^{2} = 0, \qquad \Gamma_{12}^{2} = \Gamma_{23}^{3} = \Gamma_{31}^{1} = 1.$$

Les autres coefficients des pfaffiens ω_1^2, ω_2^1, ω_1^3, ω_3^1, ω_2^3, ω_3^2 sont les 12 invariants du premier ordre du réseau; les coefficients des pfaffiens restants sont les 18 invariants du second ordre.

Des nombreuses figures élémentaires (cônes quadratiques, quadriques, complexes linéaires, etc.) attachées au réseau (qui fournissent des interprétations pour les invariants du réseau) nous retenons :

α. Soit C^i le cône de Malus de l'élément linéaire A_0A_i; l'intersection des plans polaires de A_j par rapport à C^i et de A_i par rapport à C^j est « la normale » de Bortolotti du réseau A_0A_i, A_0A_j.

β. A chaque arête A_0A_i, on associe la quadrique ayant un contact du premier ordre avec la surface réglée engendrée par cette arête, déplacée le long de A_0A_j, et un contact d'ordre zéro avec A_jA_k. Pour $i = 1$, $j = 2$ son équation est

$$(Q) \qquad x^0x^2 - \Gamma_{13}^{2}x^1x^3 = 0, \qquad \ldots, \qquad \ldots.$$

Dans le cas exclu plus haut ($\Gamma_{ik}^{j} = 0$, i, $j = 1$, 2, 3), nous choisirons pour U un des points d'intersection des trois quadriques (Q), ce qui donne

$$\Gamma_{13}^{2} = \Gamma_{21}^{3} = \Gamma_{32}^{1} = 1.$$

Ce cas est caractérisé par le fait remarquable que « les normales » de Bortolotti sont les arêtes du réseau considéré.

7. *Réseaux sur une variété linéaire.* — On entend par « réseau » d'une variété linéaire un couple de congruences de lignes dont les tangentes appartiennent au plan et au centre de son élément générateur. Nous indiquons deux possibilités de réduction de la géométrie de tels réseaux à celle des réseaux spatiaux. A cet effet, il suffit d'ajouter aux conditions (4)

$$\Gamma_{11}^{2} = \Gamma_{22}^{1} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \Gamma_{13}^{2} = \Gamma_{23}^{1} = 0,$$

qui signifient que pour A_0A_3 on a pris l'intersection des plans osculateurs en A_0 aux lignes du réseau (on a donc exclu le cas des lignes asymptotiques), respectivement, l'une des droites communes aux cônes de Malus de ces congruences de lignes.

(*) Séance du 17 juillet 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 772.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la classification des espaces fibrés.* Note de M. **Costake Teleman**, transmise par M. Joseph Pérès.

Les classes des espaces fibrés différentiables vectoriels sur une variété différentiable compacte X, sont en correspondance biunivoque avec certaines classes des représentations linéaires d'un groupe topologique Γ associé à X (théorèmes 3 et 4).

1. Soient X une variété différentiable compacte, x_0 un point fixe de X et Ω l'ensemble des chemins de X, fermés en x_0, continûment différentiables par parties. En associant à chaque paire de chemins homotopes $f, g \in \Omega$ la borne inférieure $\rho(f, g)$ des aires des homotopies continûment différentiables liant f à g, calculées à l'aide d'une métrique riemannienne ds^2 de X, on obtient une semi-distance dans chaque classe Ω^α de chemins homotopes de X. En identifiant dans Ω deux chemins f, g ayant $\rho(f, g) = 0$, on obtient une relation d'équivalence R, telle que ρ induise sur Ω^α/R une métrique, que nous désignerons aussi par ρ. De plus, la composition usuelle de chemins induit dans Ω/R une loi de groupe, qui devient un groupe topologique Γ, avec la topologie somme des topologies définies par les métriques ρ des classes Ω^α/R. [*Voir* ([1]), p. 208].

Théorème 1. — *Toute connexion infinitésimale* C *dans un espace fibré sur* X *définit une représentation (homomorphisme continu et ouvert)* $\mathcal{R}(C)$ *du groupe* Γ *sur le groupe d'holonomie* $\mathcal{H}(C)$ *(groupe de Lie) de* C *en* x_0, *si* $\mathcal{H}(C)$ *est compact.*

Démonstration. — Conséquence immédiate du théorème III, 2 de ([1]).

Théorème 2. — *Etant donnée une représentation* φ *du groupe* Γ *sur un groupe de Lie* H, *on peut trouver un espace fibré différentiable* Z *sur* X *et une connexion infinitésimale* C *dans cet espace, telle qu'il existe un isomorphisme* ψ *de* $\mathcal{H}(C)$ *sur* H, *vérifiant la relation*

$$\varphi = \psi \circ \mathcal{H}(C). \tag{1}$$

En effet, dans ([1]) nous avons montré qu'on peut construire un espace topologique non holonome Z, fibré sur X et une connexion C dans cet espace, vérifiant la condition (1) pour un certain isomorphisme ψ de $\mathcal{H}(C)$ sur H. On peut montrer que Z admet une structure de variété différentiable, en considérant un recouvrement de X par un système $\Sigma = \{ V \}$ de voisinages de coordonnées contenant x_0 et en choisissant pour chaque $V \in \Sigma$ une application différentiable v de I^{n+1} sur V telle que

$$v(t_1, \ldots, t_n, 0) = x_0 \quad \text{et} \quad (t_1, \ldots, t_n) \to v(t_1, \ldots, t_n, 1)$$

soit un homéomorphisme. On obtient alors, à l'aide de φ, pour chaque paire $V, V' \in \Sigma$ une application de $V \cap V'$ dans H, qui permet de raccorder les produits $V \times H$, $V' \times H$ et l'on obtient de cette façon une variété différentiable Z′, fibrée sur X, équivalente (au point de vue topologique) à Z.

On vérifie aisément que cette variété Z' subit un isomorphisme si l'on change le système Σ et les applications φ.

De même, on reconnaît que la connexion C est une connexion infinitésimale, si Z reçoit la structure différentiable de la variété Z'.

2. Théorème 3. — *Si* C_0, C_1 *sont deux connexions infinitésimales linéaires dans un même espace fibré vectoriel sur* X, *les représentations* $\mathcal{R}(C_0)$, $\mathcal{R}(C_1)$ *sont équivalentes au sens de la définition suivante.*

Définition. — *Nous dirons que deux représentations* r_0, $r_1 : \Gamma \rightarrow H$ *sont équivalentes s'il existe une application continue* $\varepsilon : \Gamma \times I \rightarrow H$ *dont la restriction* ε_t *à* $\Gamma \times \{t\}$ *soit une représentation de* Γ *dans* H *pour tout* $t \in I = [0, 1]$ *et telle que* $r_0 = \varepsilon_0$, $r_1 = \varepsilon_1$.

En effet, si les connexions C_0, C_1 sont définies, dans un voisinage de coordonnées de X, par les matrices différentielles A_0, A_1, la matrice $A_t = A_0 + t(A_1 - A_0)$, $t \in I$ définit une connexion C_t. L'application ε : $\Gamma \times I \rightarrow H$ définie par $\varepsilon_t = \varepsilon \,|\, \Gamma \times \{t\} = \mathcal{R}(C_t)$ est continue, en vertu de la formule (14), chap. III de ([1]).

Théorème 4. — *Deux représentations linéaires équivalentes de* Γ, *dans un même espace vectoriel* V, *définissent deux connexions linéaires dans deux espaces fibrés vectoriels équivalents.*

L'application ε fournit un homomorphisme continu ρ de Γ dans le groupe H^I, qui opère dans $V \times I$ par la formule

$$\rho(\gamma)(v, t) = \varepsilon_t(\gamma)(v), \qquad \gamma \in I, \qquad v \in V.$$

ρ induit un espace F fibré sur X, de fibre $V \times I$, contenant des sous-espaces fibrés E_t, isomorphes aux espaces induits par les représentations ε_t. En décomposant les fibres de F suivant les espaces vectoriels $V \times \{t\}$, on obtient F comme espace fibré sur $X \times I$, espace qui est équivalent à un espace de la forme $\mathcal{B} \times I$, avec $\mathcal{B}$ fibré sur X [([2]), p. 53]. Par cette équivalence, les extrémités de I se conservent et il en résulte que les espaces fibrés E_0, E_1 sont équivalents.

Remarque. — Les résultats précédents ne changent pas si l'on remplace le groupe Γ par son sous-groupe Γ_g formé des classes mod R des chemins formés par des arcs de courbes géodésiques de la métrique ds^2.

([1]) C. Teleman, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 77, 1960, p. 195-234.
([2]) N. Steenrod, *Topology of fibre bundles*, Princeton, 1951, p. 53.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Rotation d'un écran vertical mince dans un milieu pulvérulent plan avec dénivellation.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Jean-François Capelle**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans [1] et [2], nous avons décrit les expériences relatives à l'équilibre limite d'un massif limité par une horizontale, en présence d'un écran mince, soumis à une force horizontale donnée. Nous présentons maintenant les résultats et les essais se rapportant à un massif dont les niveaux sont différents de part et d'autre de l'écran. On trouvera dans [2] les caractéristiques des matériaux utilisés et la liste des notations; le schéma de l'installation actuelle et les nouveaux paramètres introduits sont donnés par la figure 5.

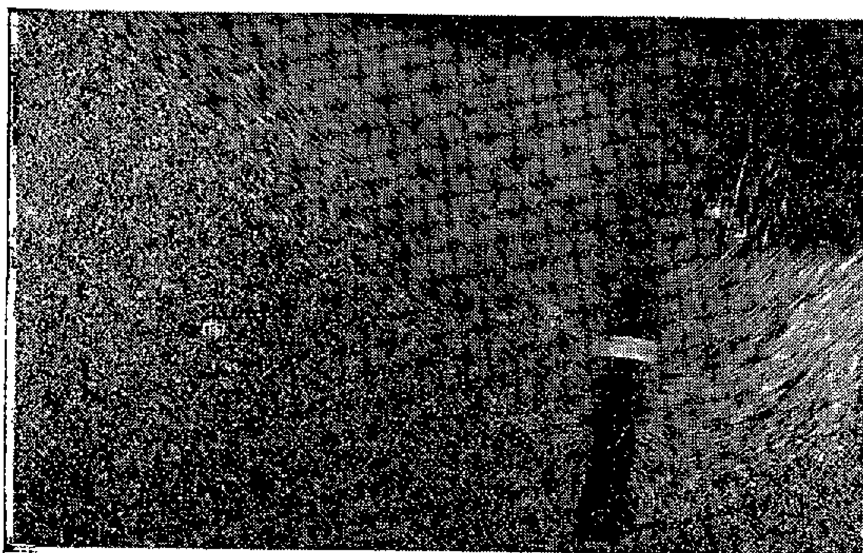


Photo 1.

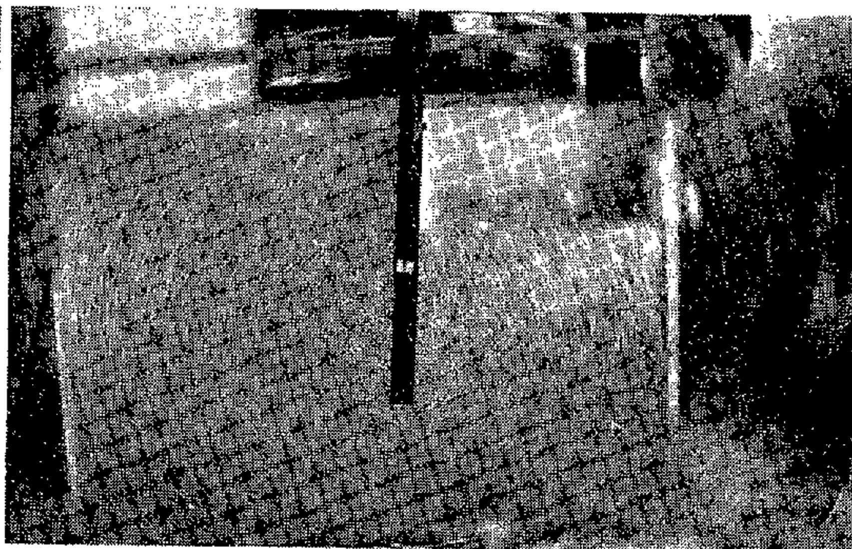


Photo 2.

Photo 1. — Appareil photographique fixe.
Déplacement vers la droite de la partie supérieure de l'écran ($\lambda > 0$).
Photo 2. — Appareil photographique solidaire de l'écran vertical.
Déplacement vers la droite de la partie supérieure de l'écran ($\lambda > 0$).

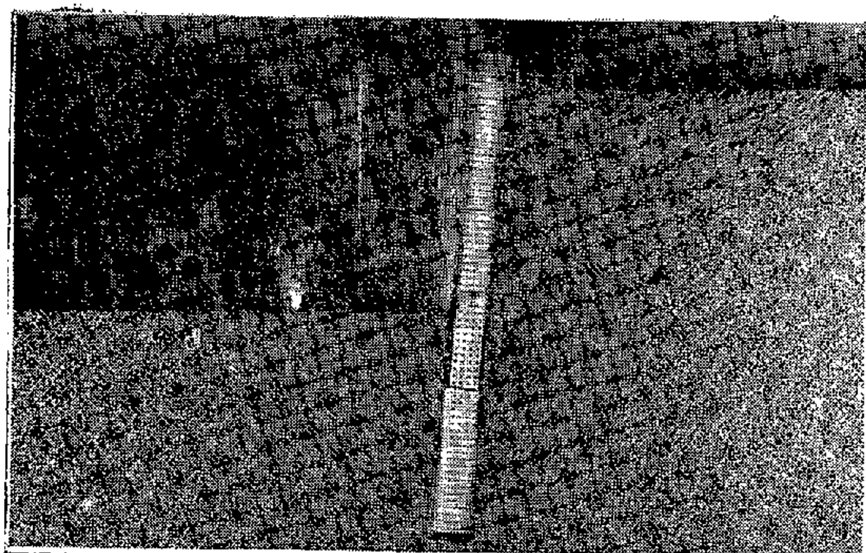


Photo 3.

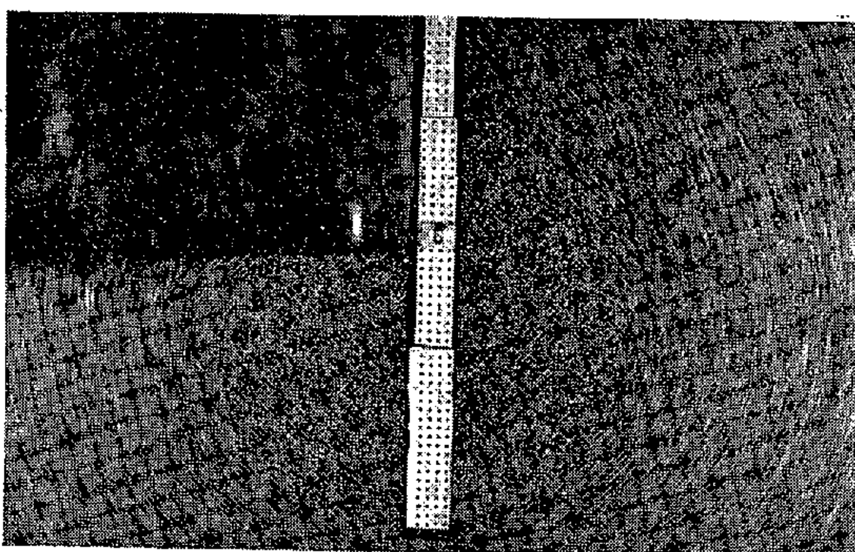


Photo 4.

Photo 3. — Appareil photographique fixe.
Déplacement vers la droite de la partie supérieure de l'écran ($\lambda < 0$).
Photo 4. — Appareil photographique solidaire de la fondation.
Déplacement vers la droite de la partie supérieure de l'écran ($\lambda < 0$).

1. *Étude cinématique.* — Les photographies révèlent encore l'existence d'une zone piriforme rigide, invariablement liée à l'écran B; l'étendue de celle-ci est très réduite si la partie supérieure de l'écran se déplace vers le niveau inférieur du sol pulvérulent (photos 1 et 2); si l'écran tourne dans l'autre sens, la zone en poussée disparaît (photos 3 et 4). Dans le premier cas, le c.i.r. est d'autant plus bas que la dénivellation est plus importante; dans le second cas, il s'élève si la dénivellation croît (*fig.* 5).

POSITION DU CENTRE DE ROTATION ET MOMENTS MAXIMA DES FONDATIONS MINCES

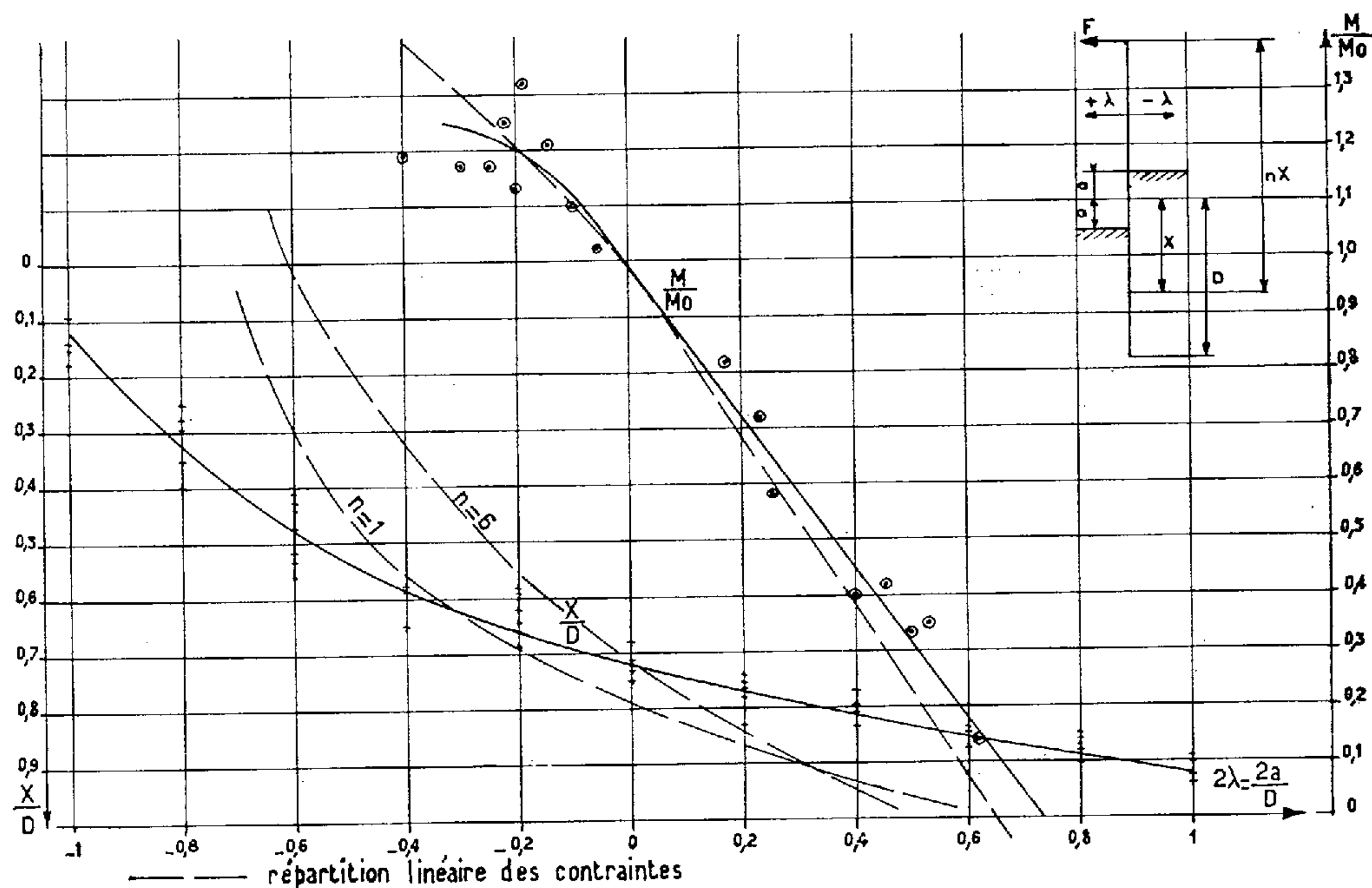


Fig. 5.

La rotation de l'écran se produit sans moment extérieur (F = o) si la dénivellation relative est voisine de $\lambda = a/D = 0{,}35$.

La variation de position du c.i.r. en fonction de la dénivellation est moins rapide que celle donnée par la répartition linéaire des contraintes (*fig.* 5) [*cf.* (3)] :

$$2(1-3n)\,x'^3 + 3(1-n)\,(a'^2 - 1 - 2a'K)\,x' + (2 + 3a'K - a'^3K) = 0.$$

On a posé

$$K = \frac{b+p}{b-p}, \qquad x' = \frac{X}{D}.$$

Contrairement au cas traité dans (2), la position du c.i.r. dépend ici nettement de l'angle de frottement interne.

2. *Étude mécanique : moment maximal.* — Nous avons indiqué en (²) une valeur approchée du moment maximal pour le cas où la surface libre ne présente pas de dénivellation

$$\frac{M_0}{\gamma D^3} \neq 0,3 \operatorname{tg}\Phi + 0,05(b-p)\cos\delta.$$

La figure donne le moment expérimental maximal M en fonction de la dénivellation relative pour $\Phi = 26^\circ$ et $\gamma = 2,1$.

La répartition linéaire des contraintes donne une borne inférieure du moment en prenant $\delta = 0$ (*fig.* 5); on peut donc, dans l'attente d'un calcul plus exact, s'en tenir à cette valeur de sécurité :

$$M = \frac{1}{6} b(x-a)^3 + 2(D+a)^3 - 3(x+a)(D+a)^2 + (x+a)^3$$
$$- \frac{1}{6} p(x+a)^3 + 2(D-a)^3 + 2(D-a)^3 - 3(x-a)(D-a)^2 + (x-a)^3.$$

Si l'on prend pour δ la valeur exacte du frottement entre l'écran et le milieu, on trouve pour M des valeurs un peu plus grandes.

Le moment semble passer par un maximum pour une dénivellation relative, $\lambda = -0,2$; la formule précédente peut être retenue pour $\lambda > -0,1$. La valeur de λ est négative si la partie supérieure de l'écran se déplace vers le niveau supérieur du sol (photos 3 et 4).

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(¹) J. Biarez et R. Nègre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2513.
(²) J. Biarez et J. F. Capelle, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 795.
(³) J. Biarez, *Proc. Conf. de Bruxelles*, 1958 sur les *Problèmes de pressions de terres*, Bruxelles, III, 1958, p. 217.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Anticommutateur pour le champ correspondant au spin 3/2 sur un espace d'Einstein.* Note de M. **André Lichnerowicz**, transmise par M. Joseph Pérès.

Sur un espace d'Einstein, étude [1] en formalisme de Rarita-Schwinger [2] des propagateurs spinoriels associés à un champ correspondant au spin 3/2. Construction d'un anticommutateur généralisant celui de Takahashi et Umezawa [3].

A partir de la théorie des noyaux élémentaires et propagateurs tensoriels et spinoriels que j'ai développée depuis 1958 [4], j'ai construit antérieurement pour un espace-temps de métrique quelconque le commutateur du champ vectoriel avec ou sans terme de masse (spin 1) et l'anticommutateur du champ de Dirac (spin 1/2); j'ai aussi indiqué pour un espace d'Einstein le commutateur du champ gravitationnel varié (spin 2). Je me propose ici de construire pour un tel espace l'anticommutateur du champ correspondant au spin 3/2.

1. Soit V_4 un espace-temps de la relativité générale, $\mathcal{E}(V_4)$ le fibré principal des repères orthonormés auxquels on rapporte tous les objets géométriques; V_4 est supposé admettre un fibré principal $\mathcal{S}(V_4)$ (l'espace des repères spinoriels), de groupe structural Spin (4), déduit par extension de $\mathcal{E}(V_4)$. On désigne par ω la connexion riemannienne de V_4, par σ la connexion spinorielle canonique induite par ω, par ∇ l'opérateur de dérivation covariante. Les matrices de Dirac $\gamma^\alpha(\gamma^{\alpha a}_{\ \ b})$ définissent un objet géométrique vecteur-spineur contravariant-spineur covariant qui est *à dérivée covariante nulle.* On a, d'autre part, l'identité utile

$$R^\rho{}_{\gamma,\alpha\beta}\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\gamma = 2R^\rho{}_\alpha\gamma^\alpha, \tag{1}$$

où figurent le tenseur de courbure et le tenseur de Ricci de ω.

Un champ correspondant au spin 3/2 peut être décrit par un vecteur-spineur contravariant φ de composantes $\varphi_\rho{}^a$; φ_ρ désigne la matrice $1 \times 4(\varphi_\rho{}^a)$. Les laplaciens d'un spineur contravariant ψ et d'un tel vecteur-spineur φ sont par définition,

$$\Delta\psi = -\gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta\psi, \qquad \Delta\varphi = -\gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta\varphi. \tag{2}$$

A l'aide de l'identité de Ricci et de (1), on obtient les expressions explicites

$$\Delta\psi = -\nabla^\sigma\nabla_\sigma\psi + \frac{1}{4}R\psi, \qquad \Delta\varphi_\rho = -\nabla^\sigma\nabla_\sigma\varphi_\rho + \frac{1}{4}R\varphi_\rho - \frac{1}{2}R_{\rho\sigma,\alpha\beta}\gamma^\alpha\gamma^\beta\varphi^\sigma, \tag{3}$$

où R est la courbure riemannienne scalaire. On a des définitions analogues dans le cas de spineurs covariants.

2. Supposons que V_4 *satisfasse aux équations d'Einstein* $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$: Si $\psi = (\psi^a)$ est un spineur contravariant, on a les identités suivantes :

$$(\Delta + \lambda)\nabla_\alpha\psi = \nabla_\alpha\Delta\psi, \qquad (\Delta + \lambda)\gamma^\alpha\psi = \gamma^\alpha\Delta\psi. \tag{4}$$

Soit $G^{(1/2)\pm}(x;x')$ (de composantes $G^{(1/2)\pm a}_{\ \ b'}$) les noyaux élémentaires de $(\Delta - \lambda - \varepsilon^2)$ opérant sur les spineurs, $G^{(3/2)\pm}(x, x')$ (de composantes $G^{(3/2)\pm a}_{\alpha\lambda' b'}$) ceux de $(\Delta - \varepsilon^2)$ opérant sur les vecteurs-spineurs. $G^{(3/2)\pm}_{\alpha\lambda'}$ désigne la matrice $(G^{(3/2)\pm a}_{\alpha\lambda' b'})$. On a

$$(\Delta_x - \lambda - \varepsilon^2)\, G^{\left(\frac{1}{2}\right)\pm}(x, x') = \mathcal{S}(x, x') \tag{5}$$

et

$$(\Delta_x - \varepsilon^2)\, G^{\left(\frac{3}{2}\right)\pm}(x, x') = \tau(x, x')\, \mathcal{S}(x, x'). \tag{6}$$

Les seconds membres satisfont les relations

$$-\nabla^{\lambda'}(\tau_{\alpha\lambda'}\, \mathcal{S}^a_{b'}(x, x')) = \nabla_\alpha \mathcal{S}^a_{b'}(x, x'), \qquad \tau_{\alpha\lambda'}\, \mathcal{S}(x, x')\, \gamma^{\lambda'} = \gamma_\alpha\, \mathcal{S}(x, x').$$

De ces relations et des identités (4), on déduit que les propagateurs spinoriels $G^{(1/2)}(x, x')$ et $G^{(3/2)}(x, x')$, définis par différence des noyaux élémentaires correspondants, satisfont

$$-\nabla^{\lambda'} G^{\left(\frac{3}{2}\right)}_{\alpha\lambda'} = \nabla_\alpha G^{\left(\frac{1}{2}\right)}, \qquad G^{\left(\frac{3}{2}\right)}_{\alpha\lambda'}\, \gamma^{\lambda'} = \gamma_\alpha\, G^{\left(\frac{1}{2}\right)}. \tag{7}$$

3. Considérons les opérateurs

$$L = (i\gamma^\rho \nabla_\rho - \varepsilon), \qquad L' = (i\gamma^\rho \nabla_\rho + \varepsilon)$$

et supposons le champ φ soumis aux équations de la théorie pour le spin 3/2

$$L\varphi \equiv (i\gamma^\rho \nabla_\rho - \varepsilon)\varphi = 0 \tag{I}$$

et

$$\gamma^\rho \varphi_\rho = 0, \tag{II}$$

(I) et (II) entraînent $\nabla_\rho \varphi^\rho = 0$. Proposons-nous de construire pour cette théorie un anticommutateur

$$A_{\alpha\lambda'}(x, x') = (i\gamma^\rho \nabla_\rho + \varepsilon) \Big\{ G^{\left(\frac{3}{2}\right)}_{\alpha\lambda'} - a\gamma_\alpha G^{\left(\frac{1}{2}\right)}\gamma_{\lambda'} + \frac{ib}{\varepsilon}\left(\gamma_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{\left(\frac{1}{2}\right)} + \nabla_\alpha G^{\left(\frac{1}{2}\right)}\gamma_{\lambda'}\right) - \frac{c}{\varepsilon^2}\nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{\left(\frac{1}{2}\right)} \Big\},$$

où a, b, c sont des constantes telles que A satisfasse (I), (II) et

$$\bar{A}(x', x) = -A(x, x'), \tag{8}$$

où $\bar{A}$ est l'adjoint de Dirac. Sous nos hypothèses on a

$$L'\nabla_\alpha = \nabla_\alpha L', \qquad L'\gamma_\alpha = 2i\nabla_\alpha - \gamma_\alpha L,$$

où les deux membres portent sur un spineur. On en déduit que pour que (8) soit vérifié, il faut et il suffit que $b = a$; A satisfait trivialement (I) relativement à x. Pour vérifier (II) on obtient, compte tenu des relations précédentes,

$$4a - b = 1, \qquad c = 2b$$

et la formule

$$(9)\quad [\varphi_\alpha(x), \overline{\varphi}_{\lambda'}(x')]_+ = \frac{1}{i}\,\mathrm{L}'_x \Big\{ \mathrm{G}^{\left(\frac{3}{2}\right)}_{\alpha\lambda'} - \frac{1}{3}\gamma_\alpha\,\mathrm{G}^{\left(\frac{1}{2}\right)}\,\gamma_{\lambda'} + \frac{i}{3\varepsilon}\left(\gamma_\alpha\,\nabla_{\alpha'}\,\mathrm{G}^{\left(\frac{1}{2}\right)} + \nabla_\alpha\,\mathrm{G}^{\left(\frac{1}{2}\right)}\,\gamma_{\lambda'}\right) - \frac{2}{3\varepsilon^2}\nabla_\alpha\,\nabla_{\lambda'}\,\mathrm{G}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \Big\}$$

fournit un anticommutateur compatible avec les équations de champ de la théorie, à support, pour x' donné, dans et sur le conoïde caractéristique correspondant et se réduisant en relativité restreinte à l'anticommutateur de Takahashi et Umezawa ([3]).

([1]) Les notations sont celles de *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742. En particulier, les indices grecs sont les indices tensoriels, les indices latins, les indices spinoriels prenant les valeurs 1, 2, 3, 4.

([2]) Rarita et Schwinger, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 61.

([3]) Takahashi et Umezawa, *Prog. Theor. Phys.*, 9, 1953, p. 1.

([4]) *Voir*, par exemple, *Tensor propagators and commutators in general relativity*, Cours miméographié de l'Université de l'Illinois (février 1961); *Propagateurs et commutateurs*, Publ. de l'Institut des Hautes études scientifiques, n° 10.

ÉLECTRICITÉ. — *Proportionnalité, en certaines conditions, entre la conductibilité électrique des liquides isolants non desséchés et la quantité d'eau contenue dans ces liquides.* Note (*) de MM. **Robert Guizonnier** et **Francis Taris**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Divers Mémoires [1] ont déjà montré, de façon indirecte, que la conductibilité électrique des liquides isolants, tant que le champ moyen n'excède pas 2 kV/cm, est surtout due à l'eau qui se trouve dans ces liquides. Il convenait de rechercher un lien direct entre la conductibilité électrique de ces derniers et la quantité d'eau qu'ils contiennent.

La mesure de la quantité d'eau se trouvant dans un échantillon de liquide isolant a été déterminée par la méthode de Fischer.

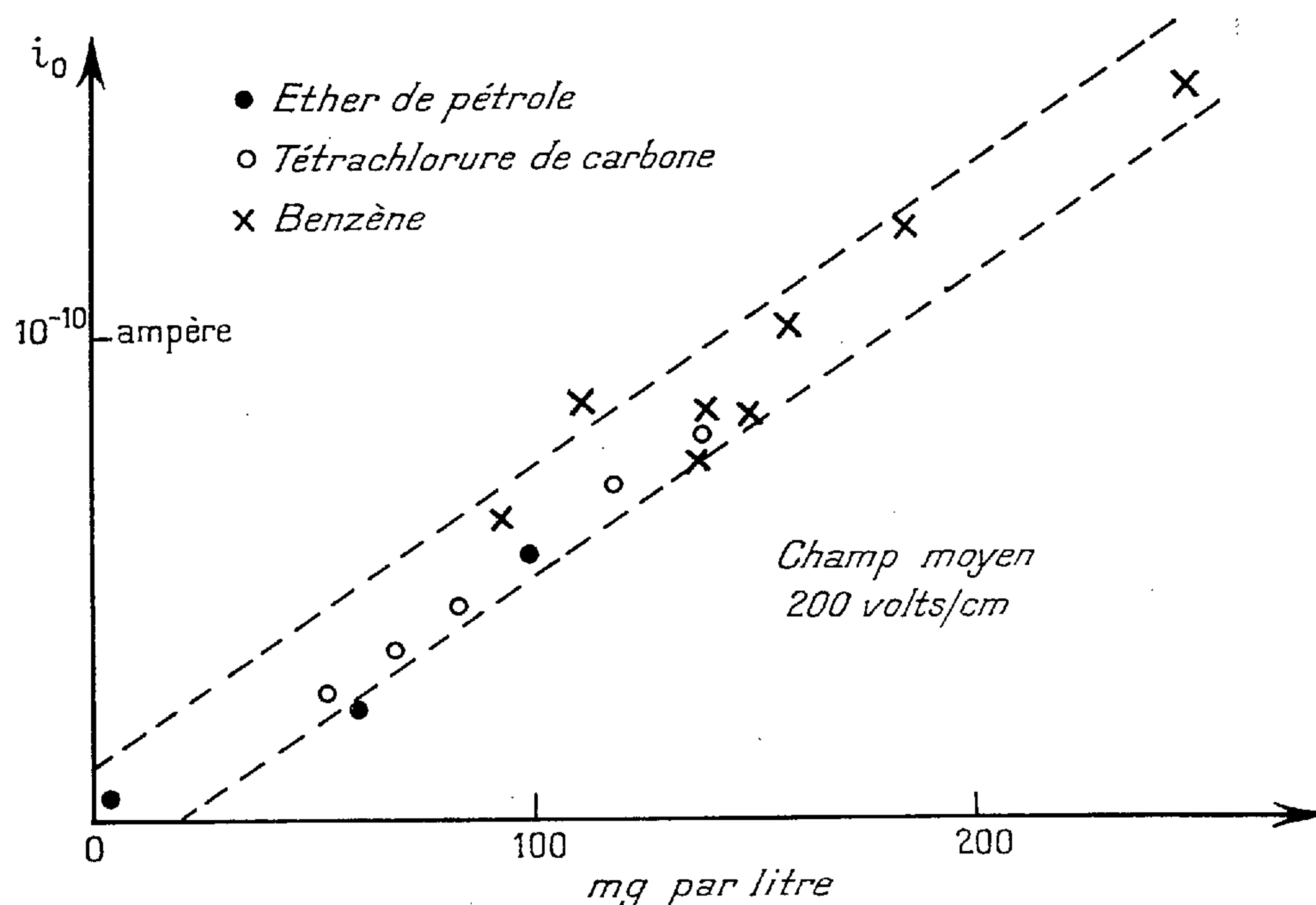
La mesure du courant électrique i_0, dès l'application de la tension, a été effectuée par une méthode de zéro qui a été déjà décrite [2] et souvent utilisée en nos expériences. Il convient de préciser les conditions en lesquelles il est nécessaire d'opérer pour obtenir des résultats reproductibles.

En effet si, ayant mesuré, dans des conditions bien déterminées, une première fois le courant i_0, on recommence, dans les mêmes conditions, immédiatement la mesure, on obtient toujours une valeur de courant légèrement plus faible. Ce phénomène est certainement dû à une légère altération de la surface des électrodes provenant du passage du courant. Il convenait donc d'effectuer les mesures, en laissant passer le courant le moins de temps possible, d'éviter les champs trop élevés (nous avons adopté un champ de l'ordre de 200 V/cm), de mettre en expérience des électrodes inattaquables, les résultats mentionnés en ce Mémoire ont été obtenus avec des électrodes en or.

De plus, entre deux mesures de courant, en maintenant les électrodes hors du liquide, environ 15 mn, de préférence dans une étuve, nous avons vérifié que les valeurs de i_0, quand on réalisait les mêmes conditions, étaient alors reproductibles; c'est donc toujours ainsi que nous avons procédé entre deux mesures; on peut penser que par cet arrêt, entre deux mesures, les électrodes reprenaient l'état de surface qu'elles avaient avant tout passage de courant. Enfin, l'expérience nous a montré qu'un récipient en verre, sec, est souvent chargé positivement, le liquide isolant qu'on y verse prend alors ces charges, ce qui perturbe la mesure de sa conductibilité; aussi, avant de verser définitivement le liquide isolant en expérience, dans le récipient sec, en verre, qui devait le contenir, afin d'éliminer les charges perturbatrices possibles, nous avons toujours lavé le récipient avec un peu du liquide.

Toutes ces conditions étant respectées, nous avons pu obtenir, à partir de liquides de natures diverses, des résultats qui ont conduit au graphique

ci-dessous. Les erreurs provenaient surtout de la mesure des quantités d'eau; les deux lignes, en pointillés, limitent la marge d'erreur maximale, elles encadrent les points expérimentaux de façon satisfaisante.



Proportionnalité entre le courant initial i_0
et la quantité d'eau contenue dans des liquides isolants (200 V/cm).

Nous avons donc mis en évidence, dans des conditions qui ont été précisées, la proportionnalité entre la conductibilité d'un liquide isolant et la quantité d'eau que contient ce liquide.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) Notamment R. Guizonnier, *J. Elect. Soc.*, 108, 1961, p. 519.

(2) R. Guizonnier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 994.

RADIOACTIVITÉ. — *Explication par un couplage d'Uhlenbeck-Konopinski des anomalies des spectres* β^- *et* β^+. Note (*) de MM. **Charles Chahine** et **Bernard Jouvet**, transmise par M. Francis Perrin.

En vue d'expliquer les anomalies de Langer et al. [(1) à (5)] on étudie l'effet sur les spectres β^- et β^+ d'un couplage additionnel du type Uhlenbeck-Konopinski.

On peut rendre compte des anomalies constatées dans les transitions de Gamow-Teller, par le couplage additionnel $K_A \bar{p} \gamma_\mu \gamma_5 N \bar{e} (1 + \gamma_5) \partial_\mu \nu$, avec $K_A/F_A < 0$, F_A étant la constante de Fermi du couplage axial.

1. *Introduction.* — Des mesures récentes des spectres β ont montré une déviation par rapport à la droite de Kurie, indiquant un excès d'électrons de basse énergie.

Langer et al. (1), (2), en introduisant, par analogie avec le terme d'interférence de Fierz, un facteur $(1 + bm_e E^{-1})$ pour linéariser le diagramme de Kurie, ont obtenu $0{,}2 < b < 0{,}4$. Cependant, comme l'ont remarqué ces auteurs, la constante b est de même signe pour les spectres β^- et β^+, contrairement au terme de Fierz.

De Pommier et Chabre (5) ont linéarisé le spectre de ^{198}Au avec un facteur $1 + gm_e^{-2} (W - E)^2$, $g \simeq 0{,}03$.

D'après (1), (2), ces anomalies ne semblent pas pouvoir s'expliquer par des corrections électromagnétiques.

On sait qu'un couplage faisant intervenir la dérivée du champ du neutrino a pour effet de favoriser l'émission des électrons de basse énergie. Nous nous proposons ici d'étudier dans quelle mesure une interaction anormale du type Uhlenbeck-Konopinski, pourrait rendre compte des déviations observées.

2. *Hamiltonien d'interaction.* — Nous considérons l'hamiltonien de Fermi le plus général, auquel nous adjoignons tous les couplages du type Uhlenbeck-Konopinski (K — U) faisant intervenir exclusivement la dérivée du champ du neutrino : $H_{\text{int}} = H_F + H_{KU}$,

$$H_F = \sum_{i=1}^{5} (F_i \bar{p} \Gamma_i N \bar{e} \Gamma_i \nu + F'_i \bar{p} \Gamma_i N \bar{e} \Gamma_i \gamma_5 \nu) + \text{h. c.}$$

et

$$\begin{aligned} H_{KU} = {} & K_V \bar{p} \gamma_\mu N \bar{e} \partial_\mu \nu + K'_V \bar{p} \gamma_\mu N \bar{e} \gamma_5 \partial_\mu \nu + K_A \bar{p} \gamma_\mu \gamma_5 N \bar{e} \gamma_5 \partial_\mu \nu + K'_A \bar{p} \gamma_\mu \gamma_5 N \bar{e} \partial_\mu \nu \\ & + K_T \bar{p} \gamma_\mu \gamma_\rho N \bar{e} \gamma_\mu \partial_\rho \nu + K'_T \bar{p} \gamma_\mu \gamma_\rho N \bar{e} \gamma_\mu \gamma_5 \partial_\rho \nu + \text{h. c.}, \end{aligned}$$

avec

$$\Gamma_i = 1, \quad \gamma_\mu, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{\mu\nu}, \quad -i\gamma_\mu \gamma_5, \quad \gamma_5 \qquad (i = 1, 2, \ldots, 5)$$

pour S, V, T, A, P respectivement. Les matrices γ_μ et γ_5 sont prises hermitiennes et vérifient la relation

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 \delta_{\mu\nu} \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 5),$$

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{2i} (\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu) \qquad \text{et} \qquad \sigma_l = \frac{1}{2} \varepsilon_{ljk} \sigma_{ke}.$$

Avec ces notations, les matrices Γ_i sont aussi hermitiennes; P, N, e, ν désignent les champs du proton, neutron, électron et neutrino respectivement.

3. *Élément de matrice de transition.* — Pour faciliter l'exposé, nous allons faire les restrictions suivantes que nous lèverons par la suite :

a. Nous faisons le calcul pour la radioactivité β^-;

b. Nous ne prenons en considération que les termes scalaires de l'H_{int}. Soient k, l, p, q les quadri-impulsions de n, p, e et ν respectivement. L'élément de matrice pour la désintégration β^- s'écrit

$$(3.1)\quad M_{if} \sim \sum_{i=1}^{5}\left(\int\Gamma_i\right)F_i\overline{w}_e(p)\,\Gamma_i\varphi_\nu(q) + K_V\left(\int\gamma_\mu\right)(-iq_\mu)\,\overline{w}_e(p)\,\varphi_\nu(q) + K_T\left(\int\gamma_\mu\gamma_\rho\right)(-iq_\rho)\,\overline{w}_e(p)\,\gamma_\mu\varphi_\nu(q) + K_A\left(\int\gamma_\mu\gamma_5\right)(-iq_\mu)\,\overline{w}_e(p)\gamma_5\varphi_\nu(q),$$

les $\int\Gamma_i$ sont les éléments de matrices nucléaires.

A l'approximation non relativiste pour les nucléons, (3.1) se réduit à

$$(3.2)\quad M_{if} \sim \left(\int 1\right)[(F_S + K_V q_0)\,\overline{w}_e\varphi_\nu + F_V\,\overline{w}_e\gamma_4\varphi_\nu] + \left(\int\vec{\sigma}\right)\left[F_T\,\overline{w}_e\vec{\sigma}\varphi_\nu + F_A\,\overline{w}_e\gamma_4\vec{\sigma}\varphi_\nu + K_A\,\vec{q}.\overline{w}_e\gamma_5\varphi_\nu\right] + \int\sigma_l K_T\,\varepsilon_{jkl}\,\overline{w}_e\gamma_j\varphi_\nu q_k.$$

4. *Expression du spectre β^- pour les transitions permises.* — Sommant sur les spins finaux et prenant la moyenne sur les directions de spin initial du noyau on obtient pour le spectre β^- l'expression :

$$P(E)\,dE = \int P(E,\theta)\,d(-\cos\theta)\,dE,$$

où

$$(4.1)\quad P(E,\theta) = \frac{1}{4\pi^3}F(Z,E)\,p\,E(W-E)^2 \times\left\{A + B\frac{m_e}{E} + C(W-E) + D(W-E)\frac{m_e}{E} + F(W-E)^2 + \frac{P}{E}\cos\theta\,(a - C(W-E) - F(W-E)^2)\right\},$$

les A, B, C, ... sont les combinaisons suivantes des constantes de couplage et des éléments de matrice nucléaires :

$$(4.2)\quad \begin{cases} A = (|F_S|^2 + |F_V|^2)\left|\int 1\right|^2 + (|F_T|^2 + |F_A|^2)\left|\int\vec{\sigma}\right|^2, \\ B = (F_S F_V^* + F_S^* F_V)\left|\int 1\right|^2 + (F_T F_A^* + F_T^* F_A)\left|\int\vec{\sigma}\right|^2, \\ C = (F_S K_V^* + F_S^* K_V)\left|\int 1\right|^2 - \frac{1}{3}[(F_T K_A^* + F_T^* K_A) - 2(F_A K_T^* + F_A^* K_T)]\left|\int\vec{\sigma}\right|^2, \\ D = (F_V K_V^* + F_V^* K_V)\left|\int 1\right|^2 - \frac{1}{3}[(F_A K_A^* + F_A^* K_A) - 2(F_T K_T^* + F_T^* K_T)]\left|\int\vec{\sigma}\right|^2, \\ F = |K_V|^2\left|\int 1\right|^2 + \frac{1}{3}[|K_A|^2 + 2|K_T|^2]\left|\int\vec{\sigma}\right|^2, \\ a = (|F_V|^2 - |F_S|^2)\left|\int 1\right|^2 + \frac{1}{3}(|F_T|^2 - |F_A|^2)\left|\int\vec{\sigma}\right|^2. \end{cases}$$

Dans (4.1) on n'a tenu compte de l'interaction coulombienne que par le facteur F (Z, E), les corrections coulombiennes dans les termes d'interférences étant négligées. Celles-ci, en effet, sont trop petites pour rendre compte des anomalies observées ([1]).

L'intégration de (4.1) sur θ, supprime sa dépendance angulaire.

5. *Spectre* β^+ *et effets des termes pseudo-scalaires de* $l'H_{\text{int}}$. — 1° Le spectre β^+ se déduit formellement de (4.1) et (4.2) en changeant le signe de F_V, F_T et K_T, les autres constantes restant les mêmes.

2° Pour tenir compte des termes pseudo-scalaires dans β^- ou β^+, il suffit de faire la substitution suivante dans (4.2) :

$$L_i^* L_j + L_i L_i^* \rightarrow L_i^* L_j + L_i L_j^* + L_i'^* L_j' + L_i' L_j'^*,$$

où L_i désigne F_i ou K_i.

6. *Discussion.* — Limitons-nous à une théorie du neutrino à deux composantes et invariante par renversement du temps ($L' = L_i$ réels).

1° Pour les transitions de Gamow-Teller, on passe de β^- à β^+ par $B \rightarrow -B$, $C \rightarrow -C$ et $D \rightarrow +D$. Nous ne retenons donc, en accord avec l'expérience ([1]), ([2]) que le terme en D ($B = C = 0$), c'est-à-dire $F_T = 0$ et $K_T = 0$.

Le crochet de (4.2) se réduit dans ce cas à

$$2|F_A|^2 \left| \int \vec{\sigma} \right|^2 \left[1 - \frac{2}{3}\frac{F_A}{K_A}(W-E) m_e E^{-1} + \frac{2}{3}\left(\frac{F_A}{K_A}\right)^2 (W-E)^2 \right].$$

Prenant $\gamma = F_A/K_A < 0$, les deux termes en γ et γ^2 favorisent l'émission d'électrons et de positrons de basse énergie.

2° Pour les transitions de Fermi, $B \rightarrow -B$, $D \rightarrow -D$ et $C \rightarrow +C$. L'expérience a indiqué ([4]) que b, s'il existe, est $< 0,1$. Nous prenons donc $B = C = D = 0$, c'est-à-dire $F_S = K_V = 0$.

Nous concluons ainsi qu'un hamiltonien du type (V, A) auquel nous ajoutons $K_A \bar{p} \gamma_\mu \gamma_5 N \bar{e}(1 + \gamma_5) \partial_\mu \nu$ $(K_A/F_A < 0)$ peut rendre compte des anomalies observées.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) O. E. Johnson, R. G. Johnson et L. M. Langer, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 2004.

([2]) J. H. Hamilton, L. M. Langer et W. G. Smith, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 2010.

([3]) J. H. Hamilton, L. M. Langer et W. G. Smith, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 772. (Ces articles contiennent d'autres références sur le sujet.)

([4]) Langer, Camp et Smith, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, séries II, 6, n° 4, 1961.

([5]) de Pommier et Chabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1587.

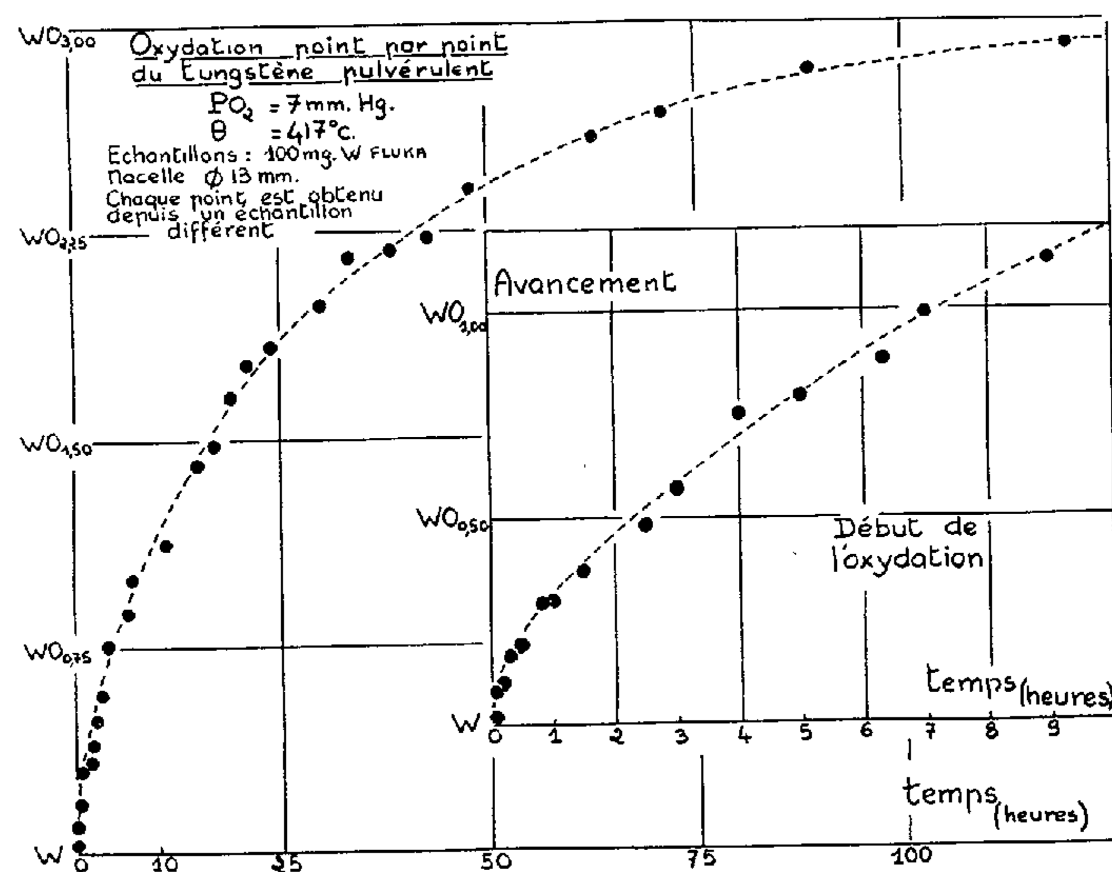
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Contribution à l'étude cinétique de l'oxydation du tungstène pulvérulent à faible température.* Note de MM. **Louis-Claude Dufour** et **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

La cinétique de l'oxydation du tungstène a déjà fait l'objet de nombreux travaux, mais ceux-ci portent exclusivement sur des échantillons compacts. Les résultats que nous donnons dans cette Note sont, à notre connaissance, les premiers se rapportant à la cinétique d'oxydation du tungstène pulvérulent.

Parmi nos différentes observations, nous ne décrirons ici que celles qui ont été effectuées dans les conditions suivantes : pression d'oxygène, 7 mm Hg; température, 417°C. On opère ainsi : un échantillon de 100 mg de tungstène Fluka de haut degré de pureté est disposé en couche mince (épaisseur théorique : 4/100e de millimètre; épaisseur effective : 2/10e ou 3/10e de millimètre) dans la nacelle d'une thermobalance Ugine-Eyraud; après l'avoir maintenu pendant 6 h sous haut vide à la température de 417°C, on introduit l'oxygène. On enregistre la variation de masse consécutive à l'oxydation et, au temps t_1 où celle-ci n'est que partielle, on élimine rapidement l'oxygène par pompage pour prélever l'échantillon. On répète cette opération sur des échantillons identiques pour les temps t_2, t_3, ..., t_i, ... Signalons que les résultats sont inchangés si l'on soumet au préalable les échantillons métalliques à l'action de l'hydrogène à haute température.

Résultats. — 1° La teinte de l'échantillon varie suivant l'avancement de la réaction.

2° Pour un échantillon d'une teinte déterminée, correspondant à un degré d'avancement donné, la teinte est uniforme dans tout le volume de



la poudre et cela confirme que la réaction se déroule bien, dans les conditions expérimentales fixées, en régime chimique tel que nous en avons défini les caractéristiques ([1]).

3° Les colorations successives prises par les échantillons suivant le degré d'avancement de la réaction sont données dans le tableau I; le degré d'avancement de l'oxydation y est représenté par l'écriture symbolique WO_x, où x est le nombre d'atomes-grammes d'oxygène fixés pour un atome-gramme de tungstène.

4° Chaque échantillon est soumis à l'analyse radiocristallographique (raie K_α du cuivre, monochromateur Guinier). Cette étude montre (tableau I), pour les degrés d'avancement de l'oxydation inférieurs à $WO_{0,40}$ (13 % de la réaction par rapport à WO_3), l'existence d'un simple anneau de diffusion entre 7 et 20°, dans la région où se situent les raies les plus intenses de WO_3. Pour un degré d'avancement supérieur, on met nettement en évidence les raies de WO_3 qui deviennent de plus en plus intenses à mesure que la réaction progresse alors que l'anneau de diffusion s'atténue progressivement et disparaît pratiquement aux alentours de $WO_{1,10}$ (37 % de la réaction).

TABLEAU I.

Avancement X (de WO_x).	t_i (h).	Couleur.	Phases aux rayons X.		Remarques.
0	0	Gris			
0,02	0,06	Marron			
0,08	0,08	Reflets jaunes			
0,10	0,15	Brun-chocolat			
0,17	0,33	Maron noir		Anneau de diffusion	
0,22	–	Violet			
0,29	0,83	Bleu foncé			
0,34	1,66	Gris vert			
0,39	2,00				
0,57	3,00				
0,75	4,00				
0,99	7,00				
1,12	9,00		W		
1,22	11,00				
1,42	15,00	Gris ardoise s'éclaircissant lentement en vert pâle			
1,65	19,00				
1,84	24,00				
2,00	30,00				
2,19	38,50			WO_3	
2,40	48,00				Gonflement de la poudre
2,58	63,00				
2,82	89,00				
2,91	120,00				
2,93	–	Apparition du ton jaune			
2,96	–				
2,99	200,00	Jaune (reflet vert d'eau)			
3,00	–	Jaune pâle			

5° La reproductibilité des expériences est satisfaisante puisque les oxydations partielles des échantillons successifs sont représentées en fonction du temps par des tronçons de courbes dont la coïncidence est assez bonne (*fig.* 1). La courbe moyenne est de nature parabolique comme dans le cas du tungstène compact [2], [3], [4] et la réaction se déroulant en régime chimique, on peut estimer que cette courbe traduit assez fidèlement l'oxydation d'un grain moyen de l'échantillon en fonction du temps; la loi est de la forme $m_w = a\sqrt{t} + b$, où m_w est le pourcentage de la masse de tungstène restante.

6° La surface spécifique des échantillons successifs après réaction varie considérablement à partir du degré d'avancement $WO_{1,00}$ (33 % de la réaction). Par adsorption d'argon à basse température, on trouve 0,14 m^2/g pour W non oxydé et environ 10 m^2/g pour $WO_{2,99}$.

Conclusions. — Il est remarquable de constater que trois phénomènes semblent liés : la disparition de l'anneau de diffusion, la netteté des raies de diffraction (35 % de la réaction) et l'augmentation brusque du volume de la poudre.

De plus, les teintes successives observées au début de la réaction pourraient correspondre à la formation superficielle des phases WO_2 brun-chocolat, $W_{18}O_{49}$ violette et $W_{20}O_{58}$ bleue, mais ces oxydes seraient amorphes, du moins si l'on se réfère à la diffraction des rayons X et qu'on leur attribue l'anneau de diffusion observé. Il semble donc que la cristallisation de l'oxyde WO_3 s'effectue directement à partir de l'oxydation de ces phases intermédiaires amorphes, dans le stade initial de la réaction.

(1) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, mars 1961, p. 576.

(2) E. A. Gulbransen et W. S. Wysong, *Amer. Inst. Min. Met. Engrs.*, 175, 1948, p. 611.

(3) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, P. E. Blackburn, T. P. Copan et A. Merlin, Washington U. S. Dept. Commerce, Feb. 1960.

(4) K. M. Gorbunova, V. A. Arslambekov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 119, 1958, p. 151.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences de Dijon.*)

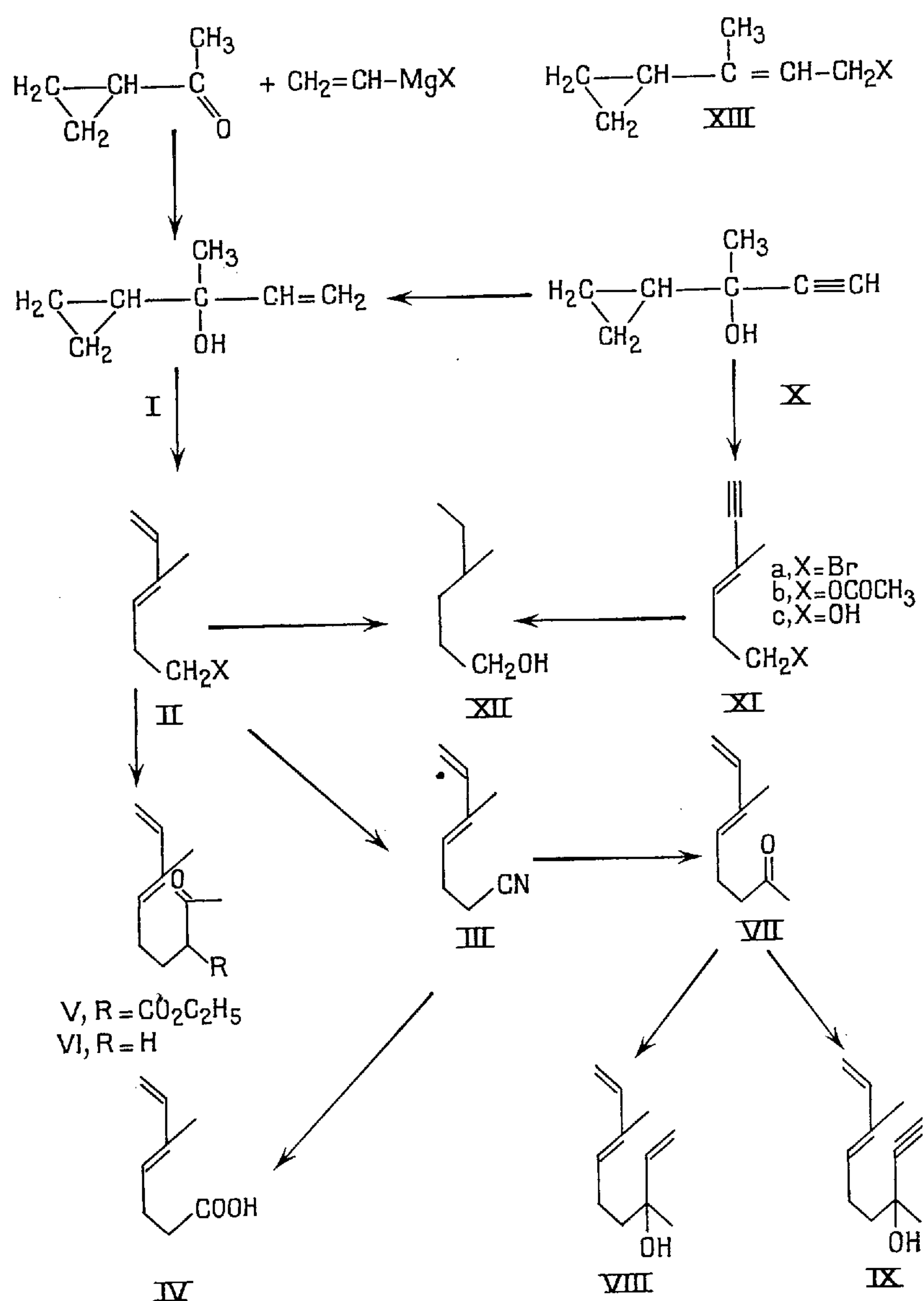
CHIMIE ORGANIQUE. — *Comparaison des transpositions allylique et homoallylique.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Sylvestre Julia** et **Bernard Stalla-Bourdillon**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le cyclopropyl-2 butène-3 ol-2 (I) est un carbinol à la fois allylique et cyclopropanique. La présente Note montre que l'acide bromhydrique provoque seulement une transposition homoallylique par rupture du noyau cyclopropane.

Les réactions de substitution des dérivés α-cyclopropaniques se font souvent avec une transposition dite « homoallylique » à cause de sa parenté avec la transposition allylique bien connue.

Il nous a semblé intéressant de comparer expérimentalement ces deux transpositions. Pour cela nous avons construit des molécules telles que (I) susceptibles de donner lieu à l'une ou à l'autre des deux transpositions. Nous avons constaté que dans le cas étudié la transposition homoallylique s'effectuait de préférence à la transposition allylique. Le carbinol (I) a été préparé par action du bromure ou du chlorure de vinyle magnésium ([1]) sur la méthylcyclopropylcétone (dans la suite M. C. C.) avec des rendements de 83 et 75 % ou aussi par condensation de l'acétylure de sodium sur la M. C. C. ([2]) et semi-hydrogénation de l'alcool acétylénique obtenu par le catalyseur de Lindlar (I) $É_{760}$ 137-138°; $n_D^{21,5}$ 1,4535; $C_7H_{12}O$. La littérature indique ([2]) $É_{751}$ 139°. Si l'on agite le carbinol (I) avec de l'acide bromhydrique à 48 % à la température ordinaire suivant une technique qui s'applique aussi bien à la transposition allylique qu'à la transposition homoallylique ([3]) on obtient avec un rendement de 85 % l'halogénure (II *a*) $É_{12}$ 71-72°; n_D^{19} 1,5221; λ_{max} 2 310 Å, ε 21 400. Cet halogénure a été transformé en acétate par ébullition avec l'acétate de sodium anhydre dans l'acide acétique. On obtient ainsi avec un rendement de 66 % l'acétate (II *b*) $É_{12}$ 86-87°; n_D^{19} 1,4703; $C_9H_{14}O_2$, λ_{max} 2 286 Å, ε 22 400. Par saponification de (II *b*) on a obtenu un alcool (II *c*) 80 % que la chromatographie en phase vapeur (dans la suite C. P. P. V.) montre être un mélange de deux constituants en proportions approximatives de 75 % et 25 %, (II *c*) $É_{13}$ 84-87°; n_D^{20} 1,4949; $C_7H_{12}O$, λ_{max} 2 303 Å, ε 25 500. On a isolé une α-naphtyluréthane (α-N. U.) F 71-72°, $C_{18}H_{19}O_2N$ identique à un dérivé obtenu précédemment ([5]) et un 3.5-dinitrobenzoate F 60,5-61°,5, $C_{14}H_{14}O_4N_2$. L'hydrogénation catalytique de cet alcool montre l'absorption de deux molécules d'hydrogène et le produit saturé est homogène à la C. P. P. V. (XII) $É_{18}$ 84-85°; n_D^{22} 1,4241; $C_7H_{16}O$, α-N. U. F 49-50°. La littérature indique ([4a]) et ([4b]) $É_{24}$ 84°, n_D^{27} 1,4223, α-N. U. F 50°. Il a été identifié avec un échantillon authentique préparé à partir du cyclopropylbutynol (X) qui, par transposition homoallylique simple et hydrogénation des insaturations nous a donné l'alcool saturé également homogène à la C. P. P. V. $É_{20}$ 88°; n_D^{22} 1,4259;

α-N. U. F 50° sans dépression avec l'échantillon préparé ci-dessus. La semi-hydrogénation de l'alcool (XI *c*) homogène à la C. P. P. V. nous a donné un alcool diénique, $É_{12}$ 80-81°; $n_D^{20,5}$ 1,4872; α-N. U. F 85-86° qui par hydrogénation complète a donné l'alcool saturé (XII). L'inhomogénéité



de (II *c*) était donc due seulement à la présence de stéréoisomères et non pas à la présence de composés du type (XIII *c*) qui proviendraient de la transposition allylique. L'alcool (XIII *c*) lui-même a d'ailleurs été préparé [5] en additionnant le dibutylcétal de la M. C. C. sur l'éther oxyde de butyle et de vinyle en présence d'éthérate de trifluorure de bore. L'éther acétal conduit avec un rendement de 50 % à l'aldéhyde β-cyclopropylcrotonique.

Celui-ci est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium et conduit à l'alcool (XIII *c*) qui s'est montré tout différent de l'alcool (II *c*).

L'alcool (II *c*) et son acétate (II *b*) ont donné lieu sans difficulté à la réaction diénique avec l'anhydride maléique.

Composé d'addition de (II *c*) F 210-212° (eau); $C_{11}H_{14}O_4$ (lactonisé).

Composé d'addition de (II *b*) F 65-66°; $C_{13}H_{16}O_5$.

Le bromure (II *a*) a donné par condensation avec le cyanure de potassium dans le diméthylformamide le nitrile (III) 82 %, $É_{10}$ 95-96° n_D^{22} 1,4888; $C_8H_{11}N$, λ_{max} 2 290 Å, ε 24 900. Celui-ci est facilement hydrolysé en acide (IV) 61 %, $É_{0,03}$ 70-75°; n_D^{20} 1,4928; $C_8H_{12}O_2$, λ_{max} 2 293 Å, ε 20 600, sel de S-benzylisothiouronium F 129-131°, $C_{16}H_{22}O_2N_2S$.

Par action de l'iodure de méthyle magnésium sur (III) on a obtenu (64,5 %) la cétone (VII), $É_{12}$ 86-87°; n_D^{20} 1,4822; $C_9H_{14}O$, λ_{max} 2 301 Å, ε 21 900, semi-carbazone (S. C.) F 147-148°, $C_{10}H_{17}ON_3$, 2.4-dinitrophénylhydrazone (2.4-D. N. P. H.) F 90-91°, $C_{15}H_{18}O_4N_4$, λ_{max} 2 293 Å et 3 620 Å, ε 37 000 et 20 500.

Composé d'addition maléique F 85-87°, $C_{13}H_{16}O_4$.

Cette cétone a pu être condensée avec le bromure ou le chlorure de vinyle magnésium ([1]) pour donner l'alcool (VIII) (68,5 et 83,5 %), $É_{0,04}$ 65°; n_D^{22} 1,4940; $C_{11}H_{18}O$, λ_{max} 2 311 Å, ε 22 000, ou avec l'acétylure de sodium pour donner l'alcool (IX) (71,5 %), $É_{2,5}$ 82-87°; n_D^{21} 1,4971; $C_{11}H_{16}O$, λ_{max} 2 310 Å, ε 20 500.

En condensant l'acétoacétate d'éthyle sur le bromure (II *a*) nous avons également préparé (54 %) le cétoester (V) $É_{0,07}$ 82-85; n_D^{21} 1,4755; $C_{13}H_{20}O_3$. Celui-ci traité par la baryte aqueuse a donné la cétone (VI) (52 %) $É_{0,5}$ 52-54°; n_D^{20} 1,4770; $C_{10}H_{16}O$, λ_{max} 2 320 Å, ε 21 000; S. C., F 127-128°, $C_{11}H_{19}ON_3$; 2.4-D. N. P. H. F 67-69°, $C_{16}H_{20}O_4N_4$. Les cétones (VI) et (VII) ainsi que les alcools tertiaires (VIII) et (IX) possèdent des odeurs très agréables rappelant un peu celles de la méthylhepténone et du linalol.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

([1]) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.

([2]) A. P. GOLOVTSCHANSKAYA, *J. Gén. Chem.* (U. S. S. R.), 11, 1941, p. 608; *Chem. Abstr.*, 35, 1941, p. 6931.

([3]) M. JULIA, S. JULIA et R. GUÉGAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1072.

([4]) *a*. J. CASON, P. B. BREWER et E. L. PIPPEN, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 239; *b*. R. C. HUSTON et A. H. AGETT, *J. Org. Chem.*, 6, 1942, p. 123; R. C. HUSTON et C. C. LANGHAM, *J. Org. Chem.*, 12, 1947, p. 90.

([5]) S. JULIA, M. JULIA, S. Y. TCHEN et P. GRAFFIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 678.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

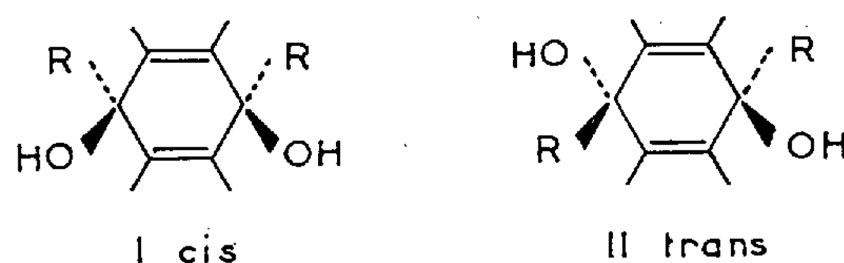
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de diquinols mésodihydroanthracéniques.*

Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz, Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, présentée par M. Léon Velluz.

La stéréochimie des diquinols mésodihydroanthracéniques α et β non saturés peut être déterminée en appliquant aux diquinols saturés correspondants la méthode de Dufraisse et Lepage. Bien que l'addition d'un organométallique sur l'anthraquinone s'effectue généralement en trans, les propargyliques, les allyliques et le phényl-lithium, donnent de préférence une addition cis. Les diquinols α-acétyléniques trans peuvent être isomérisés en composés cis correspondants.

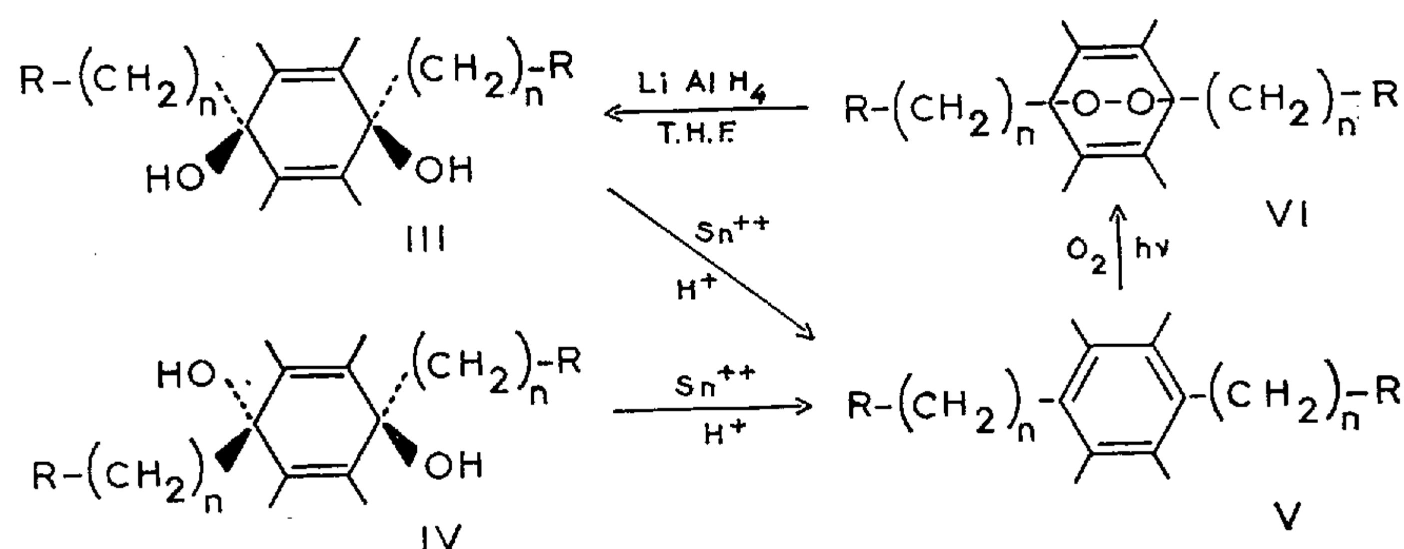
Au cours d'une série de travaux ([1]), ([2]), nous avons étudié la préparation de diquinols mésodihydroanthracéniques comportant des chaînes latérales non saturées. Il nous a paru intéressant de déterminer leur structure exacte et d'examiner la stéréochimie des réactions qui conduisent à leur obtention.

Les diquinols mésodihydroanthracéniques peuvent en effet exister sous les deux formes isomères I et II :



Dufraisse et ses collaborateurs ([3]), et en particulier Lepage ([4]), ont proposé une élégante méthode pour la détermination de la stéréoisomérie de ces diquinols dans le cas où R est un hydrogène, un méthyle, et un phényle.

Nous avons pu appliquer cette méthode aux diquinols mésodihydroanthracéniques III et IV substitués par des chaînes saturées. Ces composés peuvent être aromatisés avec d'excellents rendements par le chlorure stanneux en milieu tétrahydrofuranne-acide chlorhydrique aqueux (1 : 1). Les arènes saturés V se photooxydent aisément en solution sulfocarbonique



à la lumière du jour. Les photooxydes VI cristallisés sont obtenus avec de très bons rendements. L'ouverture des composés VI par l'aluminohydrure de lithium en milieu tétrahydrofurannique conduit aux diquinols saturés de structure cis III; les rendements sont de l'ordre de 70 %.

Les produits ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau suivant :

R.	n.	III(F°).	IV(F°).	V(F°).	VI(F°).
H—	2	150	176 (5) (6)	147 (6)	214
C_6H_5—	2	186	223	191 (8)	140
H—	3	165	179	141	170

Dans ces conditions, la détermination de la stéréoisomérie d'un diquinol du type I ou II dans lequel le radical R est une chaîne non saturée (acétylénique, propargylique, allylique, etc.) se résume à deux opérations : une hydrogénation catalytique totale, puis la comparaison du diquinol saturé obtenu avec le diquinol anthracénique cis formé par réduction du photooxyde.

Ayant ainsi accès à la stéréoisomérie exacte des diquinols mésodihydroanthracéniques, nous avons commencé à examiner la stéréochimie de leur réaction de formation, en particulier en fonction de l'organométallique utilisé (structure du radical et nature du métal).

Les résultats obtenus sont illustrés par le tableau suivant :

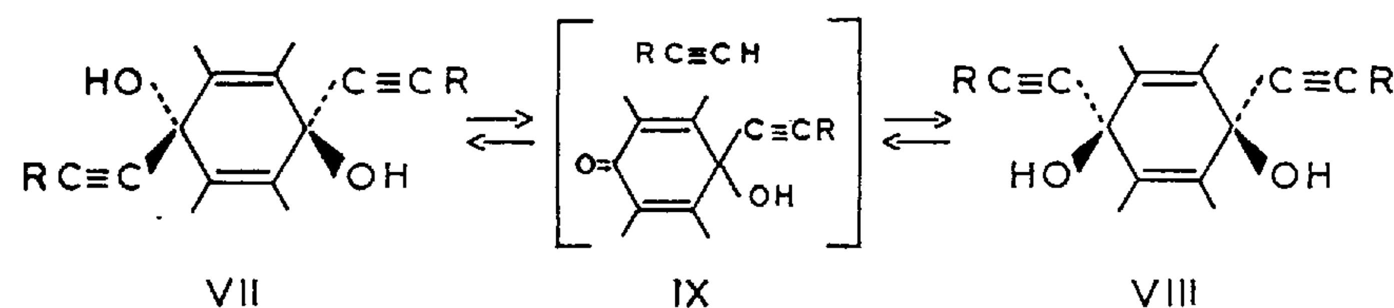
		Diquinol I cis		Diquinol II trans	
R.	Métal.	% (*).	F°.	% (*).	F°.
$HC\equiv C$—	Na (1), (7)			100	206
$C_6H_5.C\equiv C$—	Mg (8), Li (8), Na, K		242	100	156
$CH_3.C\equiv C$—	Mg, Na, K			100	226
$HC\equiv C.CH_2$—	Al (2), (9), Mg	74	165	26	211
$H_2C=CH.CH_2$—	Al (9), Mg	78	(**)	22	(**)
$CH_3.CH_2.CH_2$—	Li		165	100	179
C_6H_5—	Li (***) (10)	78	195 (11)	22	263 (11)

(*) Proportions relatives des deux diquinols cis et trans isolés du milieu réactionnel. (**) Le mélange d'isomères n'a pu être séparé qu'après hydrogénation. (***) Le magnésien (11) conduit à la formation presque exclusive de l'isomère trans.

La formation d'un isomère trans semble être la règle générale. La réaction s'effectuant en deux étapes, l'isolement d'un monoquinol intermédiaire a presque toujours pu être effectué. L'obtention d'une forte proportion d'isomère cis, assez exceptionnelle (propargyliques, allyliques, phényllithium) semble se produire dans le cas d'une réaction très rapide. Nous n'avons pas alors réussi à isoler de monoquinol, ce qui pourrait impliquer un processus réactionnel différent.

Les diquinols α-acétyléniques trans VII obtenus comme isomères cinétiques, lors de toutes les condensations effectuées, peuvent être isomérisés

en diquinols cis VIII du fait de la grande réversibilité du système réactionnel [1], [12] :



L'exemple de l'isomérisation du trans bisphényléthynyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydroanthracène en diquinol cis illustre l'ensemble de ces phénomènes.

Métal (*).	Solvant.	Température (°C).	Temps (h).	Taux d'isom. (%).
Lithium	NMP	0	15	30
Sodium............	»	0	1	24
Potassium..........	»	0	1/2	64
	»	0	1	75
	THF	0	15	18
Magnésium.........	»	20	1	0

(*) Quelle que soit la forme d'introduction du métal dans le système réactionnel, celui-ci se trouve ramené à l'état de quinolate au moment de l'isomérisation.

Il faut noter les influences favorables de la polarité du solvant et de l'électropositivité du métal employés pour l'isomérisation.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383; 248, 1959, p. 116; 248, 1959, p. 259; R. SKOWRONSKI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 552.

(2) R. SKOWRONSKI et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 547.

(3) CH. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.

(4) Y. LEPAGE, *Ann. Chim.* (13), 4, 1959, p. 1137.

(5) L. CLARKE, *Ber. Chem. Ges.*, 41, 1908, p. 935.

(6) W. E. BACHMANN et J. M. CHEMERDA, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 583.

(7) W. RIED et H. J. SCHMIDT, *Ber. Chem. Ges.*, 90, 1957, p. 2553.

(8) G. RIO, *Ann. Chim.*, (12), 9, 1954, p. 182.

(9) CH. PREVOST, M. GAUDEMAR et Mme L. MIGINIAC, Communication privée.

(10) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 9, 1942, p. 83.

(11) CH. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 5, 1937, p. 1037.

(12) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 819.

BOTANIQUE. — *Sur la végétation du secteur occidental du plateau de Bandiagara.* Note de M. **Paul Jaeger**, présentée par M. Henri Humbert.

Le plateau de Bandiagara ou plateau Dogon forme le diverticule oriental de ces vastes étendues gréseuses qui, en Afrique occidentale, couvrent environ 490 000 km^2, le Ghana non compris. Ce plateau s'étale en arc de cercle à concavité Sud-Est depuis les abords du 14° lat. Nord jusqu'au-delà de Hombori par Bandiagara, Sanga et Douentza; la fraction occidentale, massive, tient pratiquement dans le quadrilatère délimité par le 14-15° lat. Nord et le 3-4° long. Ouest. La fraction orientale, moins importante quant à la superficie, comprise entre Douentza et Hombori, perd son caractère massif pour s'effilocher en une traînée de tables gréseuses à silhouette souvent étrange.

Le plateau de Bandiagara s'élève progressivement de l'Ouest à l'Est; Bandiagara même n'est qu'à 392 m; les pitons de Hombori, par contre, dépassent 1000 m. Constitué par un soubassement de grès primaires tabulaires aux faciès multiples, ce plateau est soumis à un climat typiquement soudanien alternativement sec et humide; la hauteur des précipitations qui est partout inférieure à 600 m diminue progressivement su Sud-Ouest au Nord-E st : Bandiagara, 580 mm; Hombori, 361 mm.

Le méridien de Douentza coïncide aussi avec une importante limite phytogéographique; la fraction occidentale du plateau appartient au secteur nord-soudanien ou soudano-sahélien, la fraction orientale, par contre, au secteur sahélo-soudanien. Géomorphologiquement, on peut, avec S. Daveau, reconnaître divers ensembles régionaux dans cette fraction occidentale, entre autres : le plateau proprement dit, avec ses buttes, massées principalement vers l'Ouest, la falaise, la plaine du Séno.

La présence dans les savanes du plateau d'un peuplement de ligneux à base de *Daniellia oliveri*, *Butyrospermum parkii*, *Parkia biglobosa*, *Terminalia macroptera*, *Khaya senegalensis*, *Vitex cienkowskii*, *Detarium senegalense*, *Entada africana*, *Lannea acida*, *Sclerocarya birrea*, *Borassus flabellifer*, *Prosopis africana*, etc.; la présence, parfois abondante, de *Balanites ægyptiaca*, *Tamarindus indica*, *Sclerocarya birrea*, *Acacia albida*, *Adansonia digitata*, *Anogeissus leiocarpus*, *Pterocarpus lucens*, etc.; d'espèces buissonnantes comme *Boscia senegalensis*, *Cratæva religiosa*, *Calotropis procera*, etc., nous autorisent à affirmer que nous évoluons dans la zone la plus septentrionale du domaine soudanien, dans le secteur soudano-sahélien.

Il arrive parfois (région de Sanga, de Nandoli, etc.) qu'à la suite du « dégagement d'un plan de stratification » la dalle gréseuse affleure, nue,

sur de vastes étendues; ce sont alors de véritables enclaves d'allure sub-désertique où la végétation, buissonnante ou herbacée, est condensée en de minuscules îlots à *Euphorbia sudanica*, *Aloe barteri*, *Sarcostemma viminale*, *Loudetia togœnsis*, *Cyanotis rubescens*, etc.

Les buttes gréseuses, souvent dépourvues de cuirasse et, partant, en voie de démolition avancée (Bandiagara, Sanga) montrent, elles aussi, une végétation typiquement soudanienne, saxicole, à *Ficus lecardii*, *F. kerstingii*, *Gyrocarpus americanus*, *Lannea microcarpa*, *Bombax costatum*, *Boscia angustifolia*, etc.; les crevasses, couloirs rocheux ou ravins sont souvent colmatés par un cortège de ligneux, buissonnants ou lianescents : *Diospyros mespiliformis*, *Saba senegalensis*, *Hippocratea parvifolia*, etc.; à même la dalle, à la faveur de la moindre fissure : *Hexalobus monopetalus*, *Combretum micranthum*, *Feretia canthioides*, *Tephrosia mossiensis*, *Guiera senegalensis*, *Euphorbia sudanica*, *Monechma ndellense*, *Hibiscus longisepalus*, *Tephrosia bracteolata*, etc., et, posées en guirlande sur ces buissons, les tiges crassulescentes et articulées du *Cissus quadrangularis*.

Le tapis végétal de ces collines a été, dans nombre de cas, modifié par l'Homme qui, en raison de la rareté des terres, a étendu ses cultures à ces buttes de prime abord incultivables; particulièrement spectaculaires sont les cultures en terre rapportée, véritables jardinets artificiels (Oignons, Piments, Aubergines, etc.) créés de toutes pièces à même la dalle. La présence de l'Homme a aussi favorisé l'éclosion, aux abords de ces lieux, d'un cortège d'espèces à affinités rudérales : *Leucas martinicensis*, *Polycarpæa corymbosa*, *Borreria stachydea*, *Physalis angulata*, *Acanthospermum hispidum*, *Dactyloctenium ægyptium*, *Cardiospermum halicababum*, *Cassia occidentalis*, *Achyranthes aspera*, *Amaranthus græcizans*, *Hibiscus micranthus*, etc.

Les couloirs rocheux qui entament la « Falaise » et qui permettent de se rendre de la plaine du Séno au plateau ou inversement (passages de Sanga-Iréli ou Sanga-Banani), comportent sur les parois, les rebords, dans les fissures, une végétation ouverte à *Euphorbia sudanica*, *Lannea microcarpa*, *Combretum lecardii*, *Boscia angustifolia*, *Tephrosia mossiensis*, *Ficus lecardii*, *F. Kerstingii*, *Cissus quadrangularis*, etc.; des herbacées (Graminées, etc.) desséchées à cette époque de l'année (octobre) forment des traînées jalonnant les inégalités du substrat.

Le long du thalweg, dans un microclimat frais et humide, s'installent d'importants îlots de verdure à base de *Combretum micranthum*, *Stereospermum kunthianum* à feuilles glabres, *Lannea acida*, *Hexalobus monopetalus*, *Acacia sieberiana*, *Gloriosa simplex*, *Cissus populnea*, *Saba senegalensis*, *Acacia ataxacantha*, etc.

Dans des secteurs plus encaissés encore et partant plus humides, on a des groupements à base de *Diospyros mespiliformis*, *Cola cordifolia*, *Spondias monbin*, *Celtis integrifolia*, *Malacantha alnifolia*, *Pachystela pobeguinii*, etc.; dans les abris sous roche aux parois humides : *Begonia*

rostrata, *Fleurya æstuans*, *Ceratopteris cornuta*, *Selaginella*, sp., etc.; l'eau agitée des cascades coule sur un tapis de Podostémonacées; les cuvettes ou marmites à eau stagnante sont peuplées de *Eichhornia natans*, *Naias graminas*, *Pistia stratiotes*, Algues, etc.

Le tapis végétal de la fraction occidentale du plateau de Bandiagara, profondément marqué par l'influence humaine, présente un caractère typiquement nord-soudanien; dans les stations rocheuses cependant, on remarque de nombreux biotopes de refuge où a survécu une végétation résiduelle à affinités méridionales.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Légumineuses. Développement de l'embryon chez le* Pocockia cretica *Ser.* Note de M[lle] **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

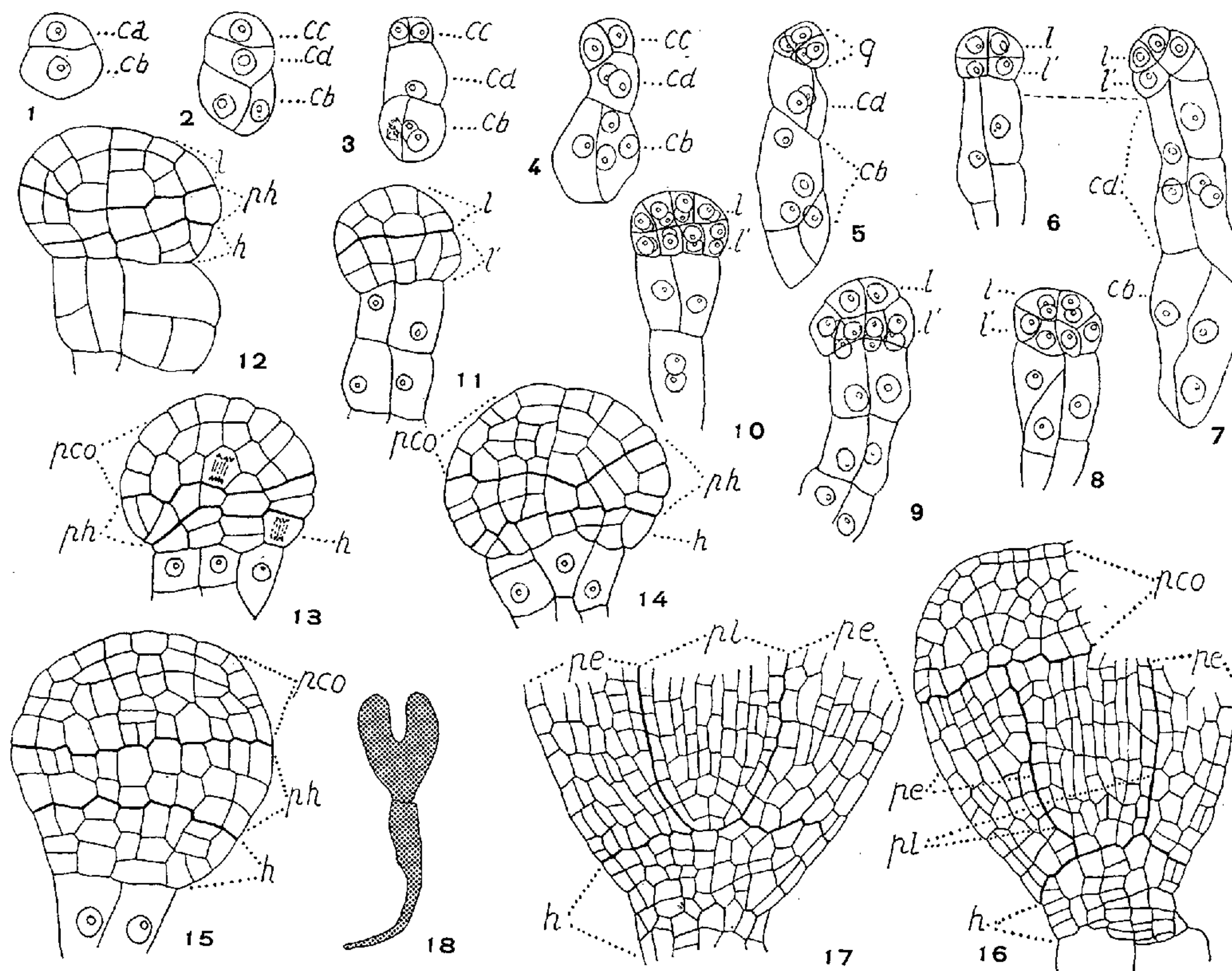
Le *Pocockia cretica* Ser., bien que ressemblant aux *Trigonella* auxquels on le rattache le plus généralement, possède des caractères embryogéniques qui le rapprocheraient des *Melilotus*. Il paraît donc souhaitable d'en faire de nouveau un genre différent.

L'embryogénie des Papilionatées Trifoliées nous est déjà bien connue. En effet, sur les six genres qu'elles comptent (1), cinq ont fait l'objet d'une étude embryogénique. Mais, parmi les *Trigonella* qui comportent deux sections, seule la section des *Eutrigonella* a été explorée, par l'étude d'espèces appartenant à deux sous-sections différentes : *Trigonella cœrulea* Ser. (2) (Capitatées) et *Trigonella Fœnum-græcum* L. (3) (Gladiatées). C'est pourquoi nous nous sommes attachée à l'étude d'une espèce de la deuxième section, le *Pocockia cretica* Ser. (*Trigonella cretica* Boiss.), étude qui nous a paru intéressante, d'autant plus que le rattachement des *Pocockia* aux *Trigonella* est relativement récent, les auteurs anciens en faisant le plus souvent un genre différent (4), (5). Chez le *Pocockia cretica* Ser., le fruit, comme chez certains *Trigonella*, est plat, membraneux, veiné, contenant une ou deux graines (6).

Par division transversale de la cellule initiale, on obtient une cellule apicale *ca* et une cellule basale *cb* (*fig.* 1). La cellule basale se divise la première longitudinalement, puis la cellule apicale *ca* se divise transversalement. On obtient donc ainsi une tétrade *première* en C_1 (*fig.* 2). La cellule basale *cb*, ayant épuisé ses potentialités ne se divisera plus dès ce moment. La cellule *ca*, par contre, édifiera l'embryon *sensu stricto* et la presque totalité du suspenseur. Les deux cellules, filles de *ca*, *cc* et *cd*, se divisent longitudinalement, d'abord *cc*. Elles forment ainsi une tétrade *deuxième* en A_1 (*fig.* 3 et 4). La division de la cellule *cd* est à l'origine de suspenseur allongé. La cellule *cc* pendant ce temps produit les quadrants (*fig.* 5), puis les octants (*fig.* 6 et 7). Dès le stade des octants, on peut différencier deux étages *l* et *l'* dont l'importance sera relativement égale (*fig.* 8 à 12). L'étage *l* donne la partie cotylée, pendant que l'étage inférieur se divise en deux zones, l'une donnant la partie hypocotylée *ph*, l'autre, un massif hypophysaire, *h*, qui va contribuer à la formation de l'écorce radiculaire et de la coiffe.

On voit donc que l'embryon proprement dit se développe uniquement aux dépens de *cc*, fille de *ca*, alors que, chez les *Eutrigonella* précédemment étudiés, il ne se développe qu'à partir de *ce*, petite-fille de *ca* (2) et (3). Il existe donc entre les *Eutrigonella* et les *Pocockia* la différence d'une génération, tout en appartenant au même mégarchétype VI, et à condition, bien entendu, que les *Pocockia* forment un groupe homogène.

Il nous a paru intéressant de rechercher à quel groupe embryogénique appartenaient les cinq Papilionatées Trifoliées déjà connues. Si l'on excepte les *Trifolium* qui prennent place à part entrant dans le deuxième groupe de la classification, on trouve les *Ononis*, *Medicago* et *Melilotus* qui appartiennent au neuvième groupe, toujours sous la dépendance du mégar-



Pocockia cretica Ser. — Fig. 1 à 18 : *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *cc* et *cd*, filles de *ca*; *q*, quadrants; *l*, octant supérieur et les cellules qui en découlent, engendrant la partie cotylée *pco*; *l'*, octant inférieur et les cellules qui en découlent, engendrant *ph*, partie hypocotylée et *h*, massif hypophysaire; *pl*, plérome; *pe*, périblème. En 6 et 7, deux coupes voisines d'un même proembryon. En 18, schéma de l'embryon représenté en 17. G × 365 pour les figures 1 à 15; × 210 pour les figures 16 et 17; × 30 pour la figure 18.

chétype VI. L'*Ononis repens* L. (7) et l'*O. alopecuroides* L. (8) ont une tétrade *première* en C_2 et une tétrade *seconde* en A_1. Chez le *Medicago Lupulina* L. la tétrade *première* est en C_2 et la tétrade *seconde* en A_2 (9). Chez le *Melilotus arvensis* Wallr. (10), la tétrade *première* est en C_1 et la tétrade *seconde* en A_1; ce qui permet de dire que le *Pocockia cretica* Ser. est plus proche des *Melilotus* que des *Trigonella*. Mais il serait aussi possible de rapprocher le *Pocockia cretica* des *Medicago*, si, dans ce dernier cas, la cellule basale, au lieu de rester indivise, se segmentait longitudinalement.

Le *Pocockia cretica*, proche par ses caractères anatomiques des *Trigonella* alors qu'il s'éloigne des *Medicago* et des *Melilotus*, est embryologiquement

plus proche de ces derniers que des *Eutrigonella*. Il nous paraîtrait donc souhaitable de faire de nouveau des *Pocockia* un genre qui prendrait place après le genre *Trigonella* et avant les genres *Medicago* et *Melilotus*. On pourrait aussi admettre que la position adoptée par R. Desfontaines était correcte quand il les faisait entrer dans les *Melilotus* [11]. Il n'en reste pas moins que si l'on excepte le genre *Trifolium*, les Papilionatées Trifoliées se rattachent au mégarchétype VI, à deux groupes qui se superposent exactement dans les 2e et 3e périodes, les neuvième et dix-septième groupes [12].

(1) P. TAUBERT, *Die natürlichen Pflantzenfamilien*, Leipzig, 1894, III, 3, p. 243.
(2) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 740.
(3) A. RAU, *J. Indian Bot. Soc.*, 29, 1950, p. 210.
(4) DE CANDOLLE, *Prodromus regni vegetabilis*, Paris, 1825, II, p. 185.
(5) WALPERS, *Repertorium Botanices Systematicæ*, Leipzig, 2, 1843, p. 850.
(6) BENTHAM et HOOKER, *Genera plantarum*, Londres, 1862-1867, I, p. 486.
(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 617.
(8) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 761.
(9) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1062 et 1206.
(10) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1361.
(11) R. DESFONTAINES, *Flora atlantica sive historia plantarum*, 2, 1798-1800, p. 192.
(12) R. SOUÈGES, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, s. d., Paris, p. 64.

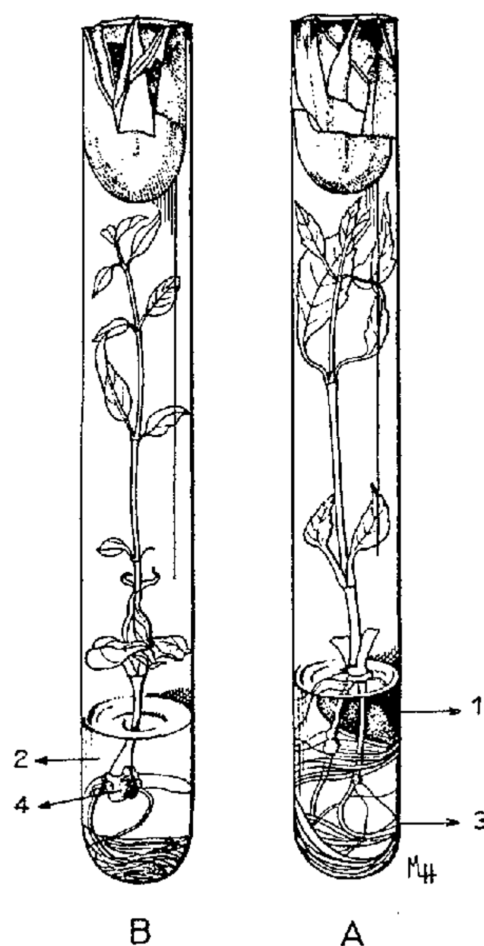
(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude du métabolisme de la proline chez le Topinambour.* Note de M. **Henri Duranton** et M[lle] **Monique Maille**, présentée par M. Raoul Combes.

Le métabolisme de la proline a été étudié à l'aide de jeunes plantules provenant de la culture *in vitro* de bourgeons prélevés sur des rhizomes de Topinambour. Les résultats obtenus indiquent une rapide transformation de cet acide aminé en divers constituants du tissu végétal, contrairement à ce qui a été observé avec des cultures de tissus indifférenciés.

L'étude du métabolisme de l'arginine dans les tissus du Topinambour cultivés *in vitro* montre une transformation en proline de cet acide aminé après 6 jours de culture (1). La proline ainsi formée s'accumule à l'état libre dans les tissus. Une telle dégradation de l'arginine s'observe également dans les tubercules de Topinambour cultivés en plein champ. Cependant, dans ce dernier cas, aucune accumulation de proline libre dans le rhizome ne peut être mise en évidence. Nous avons pensé que cette différence résidait dans l'absence d'organisation des tissus cultivés *in vitro*. Nous nous sommes alors efforcés de reproduire ce qu'on observe dans la nature dans des conditions contrôlées.

En prélevant sur des rhizomes de Topinambour des « yeux » et en les transplantant aseptiquement sur des milieux nutritifs, on obtient le développement de ces organes en jeunes plantules (*fig.* 1). Ce dévelop-



A. Jeune plantule s'étant développée
à partir d'un bourgeon prélevé sur un rhizome de Topinambour.
1, fragment de rhizome; 3, racines.
B. Bouture effectuée à partir d'une jeune plantule du type A.
2, milieu nutritif gélosé;
4, zone correspondant à la section opérée sur la tige au moment du bouturage.

pement s'observe aisément en soumettant les explantats à une photopériode de 12 h alors qu'il est très ralenti à l'obscurité totale. Les plantules avec ou sans chlorophylle ainsi obtenues, attachées à leur fragment de rhizome ou après bouturage *in vitro*, constituent le matériel végétal auquel nous avons fourni d'une manière aseptique de la proline ^{14}C.

Les plantules sont mises en culture pendant 8 jours sur un milieu nutritif renfermant de la proline uniformément marquée au radiocarbone, dans une salle à 25°C, munie d'un éclairage photopériodique de 12 h. Elles sont ensuite prélevées, séparées de leurs racines ou de leur fragment de rhizome, puis broyées dans l'eau à 4°C. Par centrifugation on obtient un surnageant et un culot. Le culot est traité à l'acétone à 80 %, afin d'extraire les pigments, puis hydrolysé à l'acide chlorhydrique 6 N en vue de l'analyse des acides aminés protidiques. Au surnageant on ajoute 4 vol d'alcool à 96°. Les protéines solubilisées dans cette fraction précipitent. Elles sont recueillies et hydrolysées. Enfin, à l'aide d'échangeurs d'ions, « Permutite 50 » et « Dowex 2 », on extrait et purifie les acides aminés libres, les sucres et les acides organiques des tissus, présents dans le surnageant déprotéiné. La radioactivité de ces différentes fractions est déterminée et leur composition analysée à l'aide de la chromatographie sur papier suivie d'autoradiographie. Le tableau II nous donne la répartition de la radioactivité dans notre matériel.

TABLEAU II.

Pourcentage de la radioactivité retrouvée dans différents extraits provenant de jeunes plantules cultivées in vitro *en présence de proline* ^{14}C.

	Plantule s'étant initialement développée à l'obscurité (%).	Plantule s'étant toujours développée avec une photopériode de 12 h (%).
Extrait acétonique	2	3,5
Hydrolysat du culot de centrifugation	54	37,5
Hydrolysat des protéines précipitées à l'alcool	0,8	3,5
Acides aminés libres	22	16,5
Sucres	10,2	28,5
Acides organiques	11	10,5

Ce tableau montre que la radioactivité fournie aux jeunes plantules sous forme de proline ^{14}C se retrouve rapidement dans diverses molécules des feuilles et tiges du végétal, ce qui indique un métabolisme actif de cet aminoacide. Il est en particulier transformé en sucres et acides organiques. Le métabolisme actif de la proline chez les plantules de Topinambour est bien mis en évidence dans des expériences de courte durée ainsi conçues. Une jeune pousse de Topinambour prélevée en plein champ est plongée, par sa tige coupée, dans une solution de proline ^{14}C. Après 5 mn de contact

la solution est éliminée et remplacée par de l'eau distillée. Notre matériel végétal est fixé après 6 h et subit alors les extractions précédemment décrites. La radioactivité retrouvée dans les différentes fractions se répartit comme l'indique le tableau III.

TABLEAU III.

Répartition de la radioactivité dans une jeune pousse de Topinambour ayant absorbé de la proline ^{14}C *par sa tige coupée.*

Extrait acétonique	0,7
Hydrolysat du culot de centrifugation	37
Hydrolysat des protéines précipitées à l'alcool	8,3
Acides aminés libres	45
Sucres	5
Acides organiques	4

Par chromatographie et autoradiographie on constate que dans les protéines 80 % de la radioactivité est représentée par de la proline. L'acide glutamique est également très marqué tandis que l'acide aspartique, l'alanine, l'hydroxyproline le sont peu. Les acides aminés libres radioactifs comprennent, outre la proline absorbée mais non encore métabolisée, de l'acide glutamique, de l'asparagine, et de la glutamine, de l'acide aspartique, de l'alanine et, en faible proportion, de la sérine, de la glycine, de l'arginine et de l'hydroxyproline. Ce dernier aminoacide est absent dans le cas de l'expérience de courte durée. Enfin, on trouve du glucose, du fructose, du saccharose, les acides malique, citrique, fumarique, succinique et malonique radioactifs. L'expérimentation qui vient d'être décrite met l'accent sur le sort différent que subit la proline selon qu'elle est absorbée par des tissus inorganisés, ceux du parenchyme vasculaire de Topinambour cultivés *in vitro*, ou par des tissus différenciés représentés par nos jeunes plantules. Dans le premier cas, la molécule est absorbée et s'accumule à l'état libre dans les tissus sans subir aucune transformation. Au contraire, dans la plante entière, elle participe au métabolisme général. On peut dire que la technique de culture de tissus permet, en partie, l'investigation des potentialités biochimiques de la cellule alors que la culture d'organes doit faciliter l'étude des transformations que subit une molécule chez le végétal.

(1) H. DURANTON, *Thèse*, Paris, 1959.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des acides gras des Rhodophycées.* Note de Mme **Marie-Hélène Laur**, présentée par M. Raoul Combes.

L'analyse des esters méthyliques des acides gras de cinq Floridées, par chromatographie en phase gazeuse, met en évidence des différences assez grandes. Celles-ci doivent certes, être attribuées, aux différents habitats — eau douce, eau de mer — mais surtout à l'état physiologique des algues étudiées.

Lovern (1) et Milner (2) ont été les premiers à montrer chez les Phéophycées marines et les Chlorophycées, la présence d'acides gras en C_{16} et C_{18} très fortement insaturés. Plus récemment, Paschke et Wheeler (3) utilisant comme méthode d'analyse la spectrophotométrie ultraviolette donnent de *Chlorella pyrenoidosa* une composition des acides gras aussi précise que possible. Enfin Schlenk et coll. (4) confirment, pour cette même algue unicellulaire, les résultats de Paschke et Wheeler tout en étudiant la substance lipidique par les trois méthodes modernes, à savoir : chromatographie en phase gazeuse, chromatographie sur papier, spectrophotométrie ultraviolette.

De plus, Lovern (1) indique qu'il existe des acides gras en C_{16}, C_{18}, C_{20} et C_{22} polyinsaturés chez une Rhodophycée marine : *Rhodymenia palmata*, une diatomée : *Nitzschia closternium* et une phanérogame aquatique : *Elodea canadensis* (5). Certains auteurs (6) voient même dans le phytoplancton la source principale des acides gras essentiels, formant par ailleurs une part considérable des huiles de poissons : ces animaux, étant pense-t-on, incapables de les synthétiser eux-mêmes.

Ayant montré (7) que même chez une Rhodophycée d'eau douce *Lemanea Nodosa* (Némalionale) on trouvait des acides gras polyinsaturés à longue chaîne, il nous a paru intéressant de connaître, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse, la composition plus précise des huiles de différentes Rhodophycées.

Les acides gras, obtenus par saponification, sont méthylés en présence d'acide para-toluène sulfonique et soumis à la chromatographie, d'une part, sur colonne dont la phase stationnaire polaire est constituée par du succinate de diéthylène glycol (D. E. G. S.) et, d'autre part, sur colonne dont la phase stationnaire non polaire, constituée par de l'apiezon, présente l'avantage d'inverser l'ordre de sortie des composés insaturés par rapport aux composés saturés.

Les résultats obtenus pour deux Rhodophycées d'eau douce; *Sacheria fucina* et *Lemanea Nodosa* (Némalionales) et pour trois Rhodophycées marines : *Rhodymenia palmata* (Rhodyméniales), *Furcellaria fastigiata* (Gigartinales) et *Polysiphonia elongata* (Céramiales) sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Esters méthyliques des acides gras (en % du total).

Esters méthyliques des acides gras.	*Sacheria fucina* (Némalionales). Algues d'eau douce.		*Lemanea nodosa* (Némalionales). Algues d'eau douce.		*Rhodymenia palmata* (Rhodyméniales). Algues marines.		*Furcellaria fastigiata* (Gigartinales). Algues marines.		*Polysiphonia elongata* (Céramiales). Algues marines.
	D.E.G.S. (210°).	Apiezon (225°).	D.E.G.S. (213).	Apiezon (250°).	D.E.G.S. (207°).	Apiezon (254°).	D.E.G.S. (195°).	Apiezon (226°).	D.E.G.S. (213°).
C_8	–	2,5	–	–	–	–	–	–	–
C_{10}	1,2	2,7	1,3	0,75	0,5	–	1,7	1,7	0,7
C_{12}	5,0	4,4	0,4	0,5	0,1	–	2,3	2,3	0,7
C_{14}	10,7	–	6,4	–	–	–	5,7	–	3,3
C_{14}	1,8	–	1,5	–	–	–	2,7	–	0,7
C_{14} totaux	12,5	10,6	7,9	7,2	10,7	13,8	8,4	5,0	4,0
C_{16}	23,2	–	42,9	–	28,3	–	40,7	45,4	47,5
C_{16}	13,3	–	7,5	–	3,2	–	15,3	11,25	10,0
C_{16} 2 et 3	8,6	–	1,2	–	–	–	1,1		
C_{16} totaux	45,1	43,2	51,6	57	31,5	31,8	57,1	56,7	57,5
C_{18}	15,2	–	0,8	–	1,5	8,0	3,3	3,5	1,7
C_{18}	5,4	–	8,3	–	5,6	9,0	11,5	16,9	5,3
C_{18} 2	2,5	–	3,6	–	1,4	–	0,8	0,7	2,0
C_{18} 3	1,4	–							
C_{18} totaux	24,5	23,2	12,7	12,6	8,5	17,0	15,6	21,1	9,0
C_{20} polyinsaturés totaux (2 à 5).	13,7	13,5	26,7	21,6	48,7	37,1	15,7	14	28,4

TABLEAU II.

Esters méthyliques des acides gras (en % du total).

Esters méthyliques (*) des acides gras.	*Lemanea nodosa.* —		*Lemanea nodosa.* Hydrogénés.		*Rhodymenia palmata.* —		*Rhodymenia palmata.* Hydrogénés.	
	D.E.G.S. (225°).	Apiezon (262°).	D.E.G.S. (225°).	Apiezon (262°).	D.E.G.S. (225°).	Apiezon (262°).	D.E.G.S. (225°).	Apiezon (262°).
C_{14} totaux	6,3	5,6	5,1	4,9	10,6	11,0	9	10,3
C_{16} »	57,4	56	50,8	52,1	37,6	32	32,4	32,4
C_{18} »	10,5	9,8	10,9	10,9	6,6	10	8,6	8,8
C_{20} »	25,8	28,7	33,4	31,9	45,7	47,5	50,0	48,5
C_{22}	–	–	–	Traces	–	–	–	Traces

(*) Ces esters ont subi préalablement une « microsublimation » dans l'appareil de Koehler et Hill, ce qui explique la disparition des acides gras inférieurs à C_{14}.

On peut noter comme certaine la présence des acides suivants : C_{10} ou caprique, C_{12} laurique, C_{14} myristique et son homologue myristoléique, C_{16} palmitique (prédominant), C_{16} palmitoléique et C_{16} polyinsaturés, C_{18} stéarique, oléique plus important que les autres : linoléique, linolénique. Le groupe des acides en C_{20} est confirmé par l'analyse sur colonne

d'apiezon et aussi par l'analyse après hydrogénation en présence d'un catalyseur de palladium sur alumine. Ces derniers résultats sont rapportés dans le tableau II. Enfin, une élévation de la température (261°) et du volume d'introduction favorise l'apparition d'acides en C_{22}, mais en faible quantité.

Si l'on peut attribuer à l'habitat la cause des différences de teneur en acides C_{20} polyinsaturés des algues étudiées, on ne peut pas négliger de noter aussi quelques différences pour les deux Némalionales d'eau douce. Ce fait nous amène donc à introduire les autres facteurs physiologiques : tels que la croissance, conditionnée, comme le développement des organes reproducteurs, par la profondeur d'immersion et la température de l'eau. En avril, période de récolte des deux algues d'eau douce il y a seulement de très petits gonimoblastes dans les filaments; en février, date de celle de Rhodyménia, les tétraspores étaient bien formées.

Il importe donc, pour tenter d'expliquer ces faits, d'étudier, de préférence par la même méthode d'analyse, les variations non seulement pondérales, ce qui a déjà été tenté ([8]), mais qualitatives de tous les acides gras au cours du cycle biologique de ces plantes.

([1]) J. A. LOVERN, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 387-390.
([2]) H. W. MILNER, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 813-817.
([3]) R. F. PASCHKE et D. H. WHEELER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31, 1954, p. 81-85.
([4]) H. SCHLENK et coll., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 37, 1960, p. 547-551.
([5]) G. E. FOGG, *The Metabolism of Algae*, Methuen and Co Ltd, Londres, 1953, p. 107.
([6]) P. B. KELLY et coll. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 104-106.
([7]) M.-H. LAUR-HENRY, *Bull. Soc. Fr. Physiol. Végét.*, 5, 1959, p. 189.
([8]) M.-H. LAUR-HENRY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 453.

(Laboratoire de Lipochimie,
C. N. R. S., Bellevue
et *Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification du sulfate de p-crésol dans l'urine humaine.* Note de Mmes **Odette Crépy**, **Odette Judas** et M. **Max F. Jayle**, présentée par M. Léon Binet.

Après extraction des urines par le butanol et fractionnement par chromatographie sur alumine et sur silice, il a été isolé un sulfate organique identifié au sulfate de *p*-crésol préparé par synthèse.

Au cours de recherches sur la sulfoconjugaison des 3β-hydroxystéroïdes, nous avons analysé les composants de la fraction estersulfate obtenue à partir d'urines de femmes enceintes et séparée des glucuronides par chromatographie sur alumine selon notre méthode (1).

Par chromatographie de partage sur célite, utilisant un mélange d'hexane et de butanol comme phase mobile et de la soude N/100 comme phase stationnaire, nous avons séparé trois groupes d'estersulfates, de polarités différentes. Leur taux a été déterminé, à toutes les étapes de cette technique, par la méthode de Vlitos, selon notre microdosage (2).

La fraction la plus polaire représente environ 80 % de l'ensemble. Elle est formée, en majeure partie, d'un sulfate organique que nous avons isolé à l'état cristallin, dont nous avons étudié les propriétés et que nous avons finalement identifié au sulfate de *p*-crésol et de sodium.

1. Préparation de l'estersulfate a l'état cristallin. — Après évaporation à sec de l'éluat correspondant à la fraction la plus polaire, le résidu est dissous à 45° dans un volume minimal d'éthanol absolu et laissé 24 h à 0°. Le précipité obtenu est séparé à froid et redissous dans l'éthanol. Dans certains cas, il existe un insoluble qui est éliminé. La solution est concentrée et les cristaux de sulfate se déposent à froid. Ils sont redissous et cristallisés à nouveau dans les mêmes conditions.

2. Étude des cristaux obtenus. — Leur point de fusion est mal défini. Les cristaux transparents, en longues aiguilles plates, se ternissent vers 115° et se décomposent vers 180° sans présenter une fusion nette.

La microanalyse élémentaire de trois préparations différentes donne (%) : C 37,02, 36,62, 36,90; H 3,94, 3,81, 3,61; Na 10,0; SO_3 36,0, 35,7, 35,8 [microdosage néphélométrique (3)].

Le poids moléculaire calculé d'après le dosage de SO_3 en supposant qu'il s'agit d'un monosulfate de sodium, est de 223 ± 5 %.

En chromatographie sur papier, on obtient une tache ronde unique dont la migration, dans quatre systèmes différents est indiquée sur le tableau I.

En électrophorèse sur papier (tampon borate, pH 8,4, 65 V, 1 mA/cm) la migration est de 2,1 cm/h, celle du sulfate de cortisone témoin, 1,4 cm/h. Dans les deux procédés, les taches sont détectées par notre méthode au bleu de méthylène (4) ou par la méthode au rhodizonate de potassium (5).

TABLEAU I.

Systèmes chromatographiques.	Migration (cm/h).	R_t.	
Alcool isoamylique-hexane (4-1). NH$_4$OH conc.-eau distillée (2, 8-2, 2)	0,66	R_t SO$_4$DHA R_t SO$_4$E	0,43 (*) 0,80 (**)
Butanol-hexane (3-1). Acide acétique-eau distillée (0, 7-3, 3)	1,80	R_t SO$_4$E	0,80
Acétate de butyle-toluène-butanol (6-3-1). NH$_4$OH 4N-méthanol (5-5)	0,186	R_t SO$_4$E	0,94
Butanol-acétate d'éthyle (7,5-2,5). NH$_4$OH 4N (10)	2,80	-	-

(*) SO$_4$DHA, sulfate de déhydroépiandrostérone.
(**) SO$_4$E, sulfate de cortisone.

Le spectre dans l'ultraviolet, en milieu éthanol absolu, présente une bande d'absorption entre 260 et 280 mμ, avec deux petits sommets à 268 et 270 mμ.

Le spectre dans l'infrarouge est, entre 3100 et 750 cm^{-1}, identique pour les trois préparations cristallines obtenues. Les bandes principales sont situées à 3 075, 3 015, 1610, 1500, 1290, 1260, 1165, 1100, 1060, 1015, 865, 830 et 790 cm^{-1}.

Hydrolyse du sulfate et propriétés de la substance libérée. — L'hydrolyse par 1000 u. Fishman/ml de sulfatase purifiée provenant du suc d'*Helix pomatia* est totale après 15 h à 38° et à pH 4,6.

La substance libérée est extraite par l'éther. Celui-ci est séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé sous pression atmosphérique.

Le résidu obtenu après évaporation de l'éther est volatil, et entraînable par la vapeur d'eau. Sa courbe d'absorption dans l'éthanol présente deux maxima à 223 et 280 mμ, caractéristiques de la fonction phénol. Dans l'acide sulfurique concentré, il présente, comme son sulfate, un maximum à 300 mμ.

Ce composé donne sur papier une réaction très positive avec le ferricyanure ferrique, caractéristique des phénols. Après solvolyse sur papier du sulfate par le dioxane en présence de HCl, la réaction est également positive.

L'ensemble de ces résultats, nous a amenés à supposer qu'il s'agissait d'un monosulfate de phénol possédant un groupe méthyle ([6]).

Les courbes d'absorption dans l'éthanol et l'acide sulfurique concentré, des ortho-, méta- et paracrésols, nous ont permis d'écarter les deux premiers, dont les spectres présentaient des maxima à des longueurs d'onde différentes de notre composé.

Par contre, les spectres du *p*-crésol se sont révélés parfaitement identiques à ceux de notre composé libéré après hydrolyse; c'est pourquoi

nous avons réalisé la synthèse du sulfate de crésol et de sodium afin de le comparer au sulfate obtenu dans l'urine.

Synthèse du sulfate de p-crésol et de sodium. Étude de ses propriétés. — La synthèse de ce sulfate a été obtenue par action du complexe SO_3-pyridinium en milieu pyridine, selon la méthode de Sobel (7).

Le sel de pyridine a été transformé en sel de sodium et purifié par cristallisations répétées dans l'éthanol.

Le produit obtenu présente toutes les caractéristiques du sulfate que nous avons isolé de l'urine : même aspect cristallin en aiguilles plates, même comportement lors de la mesure du point de fusion, même migration électrophorétique et même R_f dans les systèmes de chromatographie sur papier étudiés. Les pourcentages théoriques de C, H, Na, SO_3, sont les suivants : C 36,84; H 3,94; Na 10,08; SO_3 35,08 (le sulfate de crésol obtenu cristallisant avec une molécule d'eau). Son poids moléculaire est de 228.

Ces valeurs concordent avec celles que nous avons trouvées pour sulfate urinaire.

Les spectres dans l'ultraviolet en milieu éthanol et acide sulfurique concentré sont identiques et les spectres dans l'infrarouge sont rigoureusement superposables.

Nous en avons conclu que le corps isolé était bien le monosulfate de *p*-crésol.

(1) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *Acta Endocrinol.*, 24, 1957, p. 233.
(2) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.
(3) O. Crépy, G. Garrone et M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 1183.
(4) O. Crépy et O. Judas, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 284.
(5) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(6) La présence d'un groupe C—CH_3 a été vérifiée dans le laboratoire du Docteur A. Bernhart, à Mulheim, mais le dosage a été faussé par un incident technique.
(7) A. E. Sobel et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1259.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1961.

(*Suite et fin.*)

Anniversaries in 1961 of Interest to Physicists, by E. Scott Barr. Reprinted from *American Journal of Physics*, Vol. 29, nº 4, 1961; 1 fasc. 26,5 cm.

Le magnésium et la vie, par Didier Bertrand, in *Le Progrès médical*, nº 10. Paris, 1961; 1 fasc. 27 cm.

La répartition des fonds sous-marins dans la Manche occidentale, par Gilbert Boillot. Extrait des *Cahiers de biologie marine*, Tome II, 1961; 1 fasc. 25,5 cm (présenté par M. Jacques Bourcart).

Office national d'études et de recherches aéronautiques. nº 71, 1954 : *Les fonctions et intégrales elliptiques à module réel en mécanique des fluides*, par Robert Legendre; nº 91, 1958 : *Fonctions thêtaelliptiques et dzêtaelliptiques. Application au calcul de l'écoulement autour de l'aile conique*, par Robert Legendre; nº 100, 1961 : *Fonctions algébriques et fonctions abéliennes*, par Robert Legendre; 3 fasc. 27 cm (présenté par M. Maurice Roy).

Grandi primati italiani, de Gustavo Colonnetti. Torino, 1961; 1 vol. 29,5 cm.

Léonard de Vinci. Dessins anatomiques (*Anatomie artistique, descriptive et fonctionnelle*). Choix et présentation par Pierre Huard. Préface par André Pecker. Paris, Éditions Roger Dacosta, 1961; 1 vol. 28 cm.

Extraits de *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei* XL. Serie IV, vol. XII (84º dalla fondazione) : *Celebrazione del primo centenario della legge degli atomi di Stanislao Cannizzaro organizzata dall'Accademia nazionale dei* XL *e dalla Societa', chimica italiana*. Roma, 14 diécembre 1960.

L'Accademia nazionale dei Quaranto, par Domenico Marotta. Roma, Accademia nazionale dei XL, 1961; 2 fasc. 27,5 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. Bibliothèque scientifique centrale. *Bibliografija izdanii Akademii nauk Kazakhskoi* S. S. R. 1932-1959 (Bibliographie des publications de l'Académie des sciences du Kazakstan 1932-1959), Alma-Ata, 1960; 1 vol. 27 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 16 AOUT 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Roland Lamontagne**, Professeur d'Histoire des sciences à la Faculté des lettres de l'Université de Montréal, Canada. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la Chaire d'Entomologie du Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jean Paris. *Greffes et sérologie chez les Éponges siliceuses.*

2° P. Lorenza Lombardi. *Difficoltà di sfarfallamento in* Bombyx mori *L. della razza « TG » a bava lunga.* Estratto dal *Bollettino di zoologia agraria e di Bachicoltura.*

3° P. Lorenza Lombardi. *Notizie retrospettive intorno alla stazione sperimentale di Gelsicoltura e Bachicoltura di Ascoli Piceno.* Estratto dagli *Annali della Sperimentazione Agraria.*

4° P. Lorenza Lombardi. *Allevamenti estivi ed Estivi-Autunnali (Cenni di una sperimentazione continua, varia e interessante dal* 1871 *al* 1960).

5° P. Lorenza Lombardi. *Cenni sullo studio del « Fiocchetto » sulla bava serica del* Bombyx Mori *L. Indagini su vecchie razze e selezioni per ovature isolate.* Estratto dalla Rivista *Agricoltura delle Venezie.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTROPHYSIQUE ET AÉRONOMIE. — *Sur les variations d'intensité des raies* H_α *et* [N II] 6 583 Å *dans le spectre du ciel nocturne.* Note de MM. **Jean Dufay, Maurice Dufay** et **Nguyen Huu-Doan** (*).

Les fortes variations d'intensité des raies H_α et [N II] 6 583 Å dans le spectre du ciel nocturne résultent souvent du passage de régions galactiques H II dans le champ des spectrographes. C'est seulement hors de la Voie Lactée qu'on peut isoler la raie H_α émise dans l'espace interplanétaire ou, plus probablement, dans la haute atmosphère.

1. L'étude des variations d'intensité de la raie H_α dans le spectre du ciel nocturne a été poursuivie à l'Observatoire de Haute-Provence (latitude 43° 56′ N, longitude 23^m E), avec le spectrographe à réseau décrit dans une Note précédente [1] (dispersion 48 Å/mm). Un léger voile préalable des films Eastman 103 *a* E permet d'abréger les poses et d'obtenir un spectre en une seule nuit. 28 spectrogrammes ont été obtenus ainsi, pendant des nuits sans lune [2], du 12 janvier au 17 juillet 1961, en visant à 15° de l'horizon Nord.

Tous montrent la raie H_α fine, entre les raies de rotation P_1 (3) et P_2 (4) de la bande (6,1) de OH (*fig.* 1). De janvier à mars son intensité a augmenté assez régulièrement et est passée par un maximum autour de la nouvelle lune d'avril (entre le 9 et le 18). Elle a diminué ensuite plus rapidement et paraît s'être stabilisée en juin-juillet. Le 16 et le 18 avril l'intensité photographique de H_α atteignait presque celle de la raie [O, I] 6 364 Å (*fig.* 1 *b*).

En se basant sur les intensités absolues moyennes des raies de la bande (6,1) données par G. Kvifte [3], on peut estimer qu'à 15° de l'horizon Nord l'intensité de H_α a varié en gros de 5 à près de 20 rayleighs. C'est exactement l'amplitude trouvée dans des conditions analogues par V. S. Prokudina, à Zvenigorod (latitude 51° 03′ N) [4]. A Alma-Ata, en décembre 1957 et janvier 1958, R. X. Haynoullina et Z. V. Kariahina [5] ont mesuré, pour H_α à 20° de l'horizon, des intensités comprises entre 4,1 et 6,4 rayleighs.

La raie [N II] 6 583 Å, visible sur 15 de nos clichés (de janvier à mai), se trouve renforcée en même temps que H_α, comme l'a déjà noté Kvifte [3], lorsqu'il a signalé pour la première fois la présence des raies de [N II] dans le spectre du ciel nocturne. C'est, entre 5 500 et 6 700 Å, la seule radiation dont l'intensité paraisse en relation avec celle de H_α.

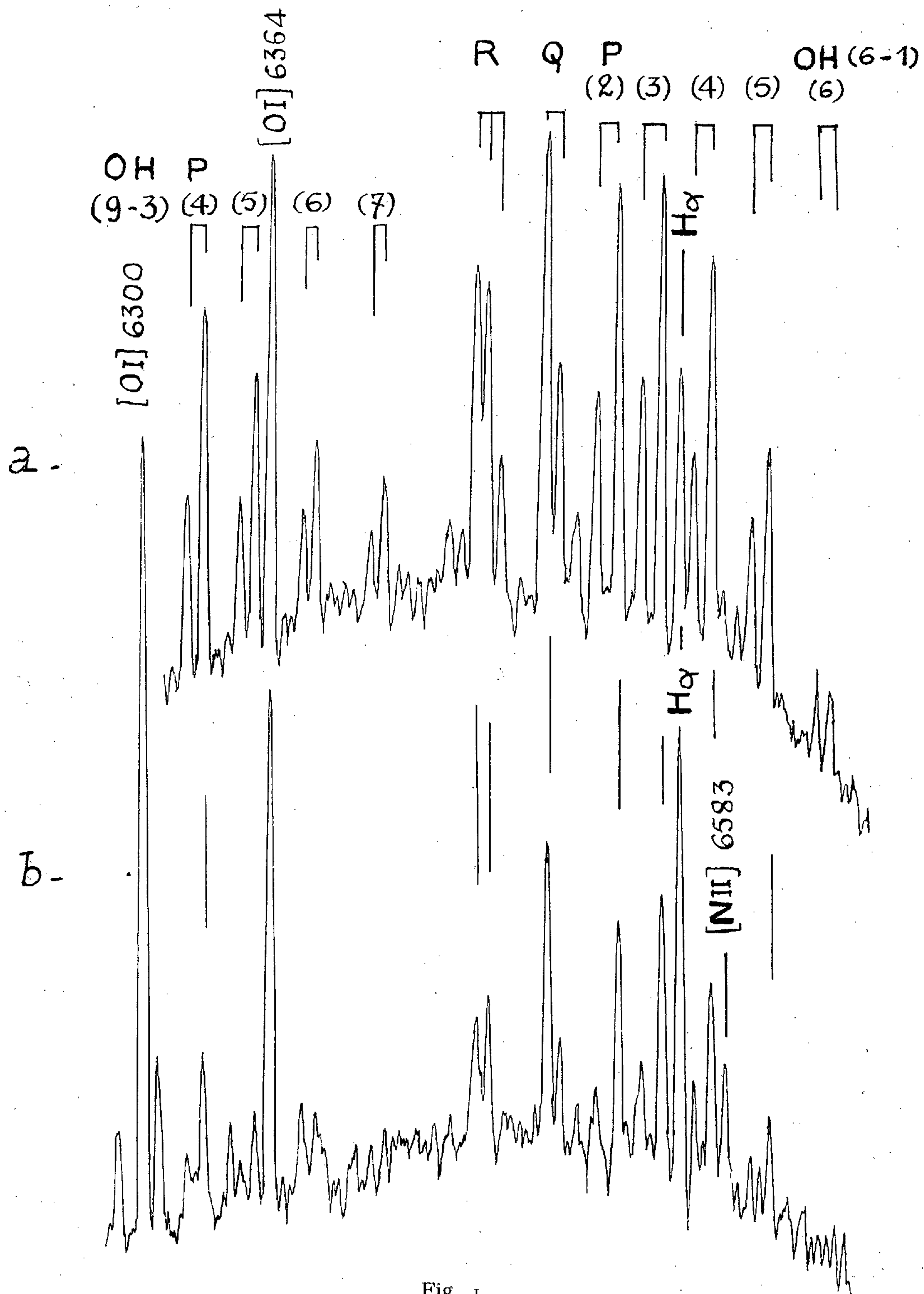


Fig. 1.

a. Spectre du 12 janvier 1961, pose 9 h 55 m.
b. Spectre du 18 avril 1961, pose 6 h 45 m.

2. La covariance des raies H_α et 6 583 Å conduit naturellement à suspecter l'intervention des régions galactiques H II, où l'émission des raies interdites de l'azote ionisé accompagne généralement celle des raies de l'hydrogène ([6]). Leur rôle peut être important en raison du champ assez restreint de notre spectrographe. Compte tenu de l'ouverture angulaire du collimateur dirigé directement vers le ciel, et de la longueur de la fente horizontale, la région utile du ciel correspond à une aire d'un peu plus de 30 degrés-carrés (4°,5 en hauteur, près de 7° en azimut) et les régions H II de déclinaison comprises entre 58° 45′ et 63° 15′ peuvent traverser le champ en un peu plus d'une heure.

Si elles étaient en moyenne uniformément réparties entre deux petits cercles parallèles au plan galactique, l'intensité de H_α serait proportionnelle à la durée du passage dans le champ de la zone considérée. Les courbes tracées en calculant, pour diverses époques, la durée du passage de la zone galactique comprise entre les latitudes + 10° et — 10° (par exemple) ressemblent effectivement à la courbe représentant les variations de H_α en fonction du temps : même croissance progressive de janvier à avril, même décroissance plus rapide ensuite. La durée du passage est maximale dans la seconde quinzaine d'avril.

Les régions H II brillantes et étendues susceptibles de passer dans le champ sont en nombre restreint. Il s'agit principalement du groupe de nébulosités voisines de N. G. C. 7635 ($\alpha \simeq$ 23 h 18 m, $\delta \simeq +$ 60° 49′, 1961, 0), de I. C. 1805 ($\alpha =$ 2 h 31 m, $\delta = +$ 61° 20′) et de I. C. 1848 ($\alpha =$ 2 h 54 m, $\delta = +$ 61° 18′). Le premier groupe intervient de janvier à la fin d'avril, I. C. 1805 de février au début de juin, I. C. 1848 de mars jusque vers le 15 juin. La durée du passage est maximale pour ces trois régions en mars-avril.

Nous pensons donc que la variation d'intensité de la raie H_α observée en Haute-Provence au printemps de 1961 provient au moins en grande partie du passage des régions galactiques H II. Mais, comme la Voie Lactée ne passe plus dans le champ en juillet, la raie H_α observée à cette époque, dont l'intensité est faible et peu variable, doit bien être d'origine atmosphérique, géocoronale ou interplanétaire.

3. Nos mesures de vitesse radiale sur la raie H_α, bien qu'elles soient fort imprécises, semblent vérifier ces conclusions. Elles paraissent significatives lorsque la raie est forte. Le 16 et le 18 avril nous trouvons — 23 et — 18 km/s. Compte tenu de la vitesse orbitale de la Terre à cette époque, les vitesses radiales mesurées par G. Courtès ([7]), en observant les anneaux d'interférence de la raie H_α, conduisent aux vitesses géocentriques — 37,2 km/s pour I. C. 1805 et — 19,5 km/s pour I. C. 1848. Au degré de précision de nos mesures (de l'ordre de $\pm$ 10 km/s), l'accord est assez satisfaisant.

Les mesures, moins sûres, des clichés de février et de juillet, donnent

au contraire des vitesses radiales sensiblement nulles, comme si le phénomène « terrestre » était alors prépondérant.

4. La discussion des observations de Kvifte ([3]) met encore plus clairement en évidence la contribution des régions H II. Ses poses ont été faites à Ås (Norvège, latitude 59° 40′ N), dans des azimuts et à des hauteurs variés, en projetant, au moyen d'un objectif de courte longueur focale, l'image du ciel sur la fente verticale du spectrographe immobile. Les indications données par l'auteur permettent en général d'identifier les régions galactiques observées.

Des régions H II brillantes sont passées dans le champ pendant toutes les poses où les raies H_α et [N II] 6 583 Å sont intenses et, contrairement à l'opinion de l'auteur, les renforcements importants des deux raies localisés en certains points de l'image de la fente, correspondent bien aux nébulosités d'*Orion* et du *Cygne*.

Nous avons entrepris des observations analogues en projetant l'image du ciel, avec un objectif à très court foyer, sur la fente de notre spectrographe, monté sur une table équatoriale qui suit le mouvement diurne. Les deux premiers spectres obtenus en visant près de α *Cygni* (6 et 7 août 1961) montrent les raies H_α et 6 583 Å localisées aux environs de la nébuleuse *America*. H_α est beaucoup plus forte que les raies [O I] 5 577 et 6 300 Å, qui s'étendent uniformément sur toute la longueur de la fente. La durée des poses (4 h 45 m) n'a pas suffi à faire apparaître H_α en dehors des nébulosités, non plus que les bandes de OH. L'affaiblissement de la raie « terrestre » près du zénith paraît en faveur d'une origine atmosphérique plutôt qu'interplanétaire ou même géocoronale de la raie H_α observée près de l'horizon, en dehors de la Voie Lactée. On ne sait pas encore si les raies de [N II] sont présentes dans le spectre de la luminescence nocturne, en dehors des régions H II.

(*) Avec la collaboration technique de M. Claude Joly.

(1) M. Dufay et J. Dufay, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4191.

(2) La présence de la Lune au-dessus de l'horizon pendant une partie de la pose a pour effet d'affaiblir la raie H_α, qui apparaît en absorption dans le ciel lunaire. Les clichés de 1960 qui ne montraient pas H_α en émission avaient été influencés par un faible clair de lune.

(3) *Geofysiske Publikajoner*, Oslo, 20, n° 12, 1959.

(4) *Voir* J. Dufay, *Draft Report, International Astronomical Union*, 1961, p. 191.

(5) *Académie des Sciences du Kasakstan. Informations de l'Institut d'Astrophysique*, 10, 1960, p. 52.

(6) La présence de H_α sur un spectre du ciel nocturne, à faible dispersion, pris en 1949, avait déjà été attribuée aux régions H II du *Cygne* (J. Cabannes, J. Dufay et M. Dufay, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1233).

(7) *Annales d'Astrophysique*, 23, 1960, p. 115.

(*Observatoires de Haute-Provence et de Lyon;*
Institut de Physique générale de l'Université de Lyon.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la structure du groupe* Γ *associé à une variété différentiable compacte.* Note (*) de M. **Costake Teleman**, transmise par M. Joseph Pérès.

Les représentations de dimension finie du groupe Γ défini dans (1) ont des algèbres de Lie réductives. Le centre de $\omega(\Gamma)$ n'est pas trivial.

Théorème 1. — *Si le groupe de Lie* H *est l'image d'une représentation* φ *du groupe* Γ, *l'algèbre de Lie de* H *est réductive.*

Démonstration. — En identifiant H au groupe quotient de Γ et du noyau de φ, ρ induit sur la composante connexe H_0 de l'unité de H une métrique invariante par rapport aux translations (à droite et à gauche) de H. Or un groupe de Lie H admettant une telle métrique transmet cette propriété à chacun de ces sous-groupes, donc il ne peut contenir aucun sous-groupe résoluble non abélien, donc l'algèbre de H est réductive. En effet, on peut vérifier qu'un groupe de Lie résoluble non abélien à deux ou trois paramètres n'admet aucune métrique invariante.

Théorème 2. — *Le groupe* Γ *possède un diviseur normal* N, *ne se réduisant pas à l'unité de* Γ, *contenu dans tous les noyaux des représentations de* Γ *sur les groupes de Lie semi-simples (qui sont compacts, en vertu du théorème* 1).

Démonstration. — Le groupe Γ admet un homomorphisme continu ω sur un sous-groupe partout dense du groupe de Lie généralisé $\mathcal{L}$ limite projective des groupes de Lie H, images des représentations de Γ, et de leurs homomorphismes. $\mathcal{L}$ admet une représentation p_K sur le groupe compact K limite projective des groupes H compacts semi-simples, et une représentation p_A sur le groupe abélien A limite projective des groupes H abéliens.

Supposons que pour tout $\gamma \in \Gamma$, différent de l'unité de Γ, $(p_K \circ \omega)(\gamma)$ est différent de l'unité e de K. Alors si $\gamma \neq \gamma'$, on a

$$(p_K \circ \omega)(\gamma) \neq (p_K \circ \omega)(\gamma').$$

En associant à chaque $k \in K' = (p_K \circ \omega)(\Gamma)$ l'élément $h(k) = (p_A \circ (p_K \circ \omega)^{-1})(k)$, on obtient un homomorphisme h de K′ dans A, et l'on a

$$h \circ p_K \circ \omega = p_A \circ \omega = a,$$

a étant un homomorphisme continu de Γ dans A.

Soit α une représentation de A *sur* un groupe de Lie abélien et ouvert C.

Alors $\alpha \circ a$ est une représentation de Γ sur C, qui définit une connexion infinitésimale dans un espace fibré sur X et induit par suite une représentation $\alpha \circ p_A$ de $\mathcal{L}$ sur C. Si $u = \omega(\gamma)$, $\gamma \in \Gamma$, on a

$$(\alpha \circ p_A)(u) = (\alpha \circ p_A \circ \omega)(\gamma) = (\alpha \circ a)(\gamma) = (\alpha \circ h \circ p_K \circ \omega)(\gamma) = (\alpha \circ h \circ p_K)(u),$$

donc si C′ est un ensemble ouvert de C,

$$(\alpha \circ h)^{-1}(C') = p_K((\alpha \circ p_A)^{-1}(C')) \cap K',$$

ce qui montre que $\alpha \circ h$ est une application continue du sous-groupe K′ de K sur C. K′ étant partout dense dans K, $\alpha \circ h$ s'étend à un homomorphisme continu de K sur C, donc C résulte compacte, contrairement à l'hypothèse faite sur C.

Pour achever la démonstration, il reste à montrer qu'on peut choisir le groupe C ouvert. Or il suffit de remarquer qu'on obtient un tel groupe, en considérant une forme différentielle du premier degré non fermée sur X, qui définit une connexion infinitésimale sur le fibré linéaire trivial $X \times R$ sur X.

Remarque. — Le groupe $\omega(N)$ résultant du théorème 2 est le centre du groupe $\omega(\Gamma)$. On peut voir que Γ contient aussi un sous-groupe M, tel que $(p_A \circ \omega)(M)$ se réduise à l'unité de A : c'est le sous-groupe des commutateurs de Γ.

COROLLAIRE. — *Dans l'espace X, il existe une famille de chemins fermés c, n'appartenant pas à des surfaces d'aire nulle, tels que l'effet du transport parallèle le long de ces chemins soit nul, pour toute structure d'espace riemannien irréductible sur X.*

En effet, c sont les chemins dont les classes mod R appartiennent au groupe N, si $\dim X > 2$.

Remarque. — Les résultats précédents restent valables si l'on remplace le groupe Γ par son sous-groupe Γ_g défini à la fin de la Note [1].

(*) Séance du 7 août 1961.

[1] C. TELEMAN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 935.

HYDRAULIQUE. — *Sur le calcul de l'effet tangentiel supplémentaire dans le courant plan turbulent.* Note de M. **Alexandru Vasilescu**, transmise par M. Léopold Escande.

Nos hypothèses de calcul sont les suivantes :

a. Considérons dans un courant de fluide un point caractérisé par la vitesse moyenne $\bar{u}\,(\bar{u}_x, \bar{u}_y)$ et la vitesse de pulsation $u'\,(u'_x, u'_y)$ grâce au courant pulsant, il passera par ce point à un moment donné un très petit volume de fluide v de masse m et de vitesse u'_y parcourant un certain chemin s.

On écrira l'effet tangentiel supplémentaire sous la forme

$$\tau = c_1 \frac{mu'_y s}{v} \frac{d\bar{u}_x}{dy}$$

en admettant l'hypothèse que cet effort est proportionnel au produit de l'action spécifique par le gradient de vitesse. On appelle action spécifique le produit :

$$\rho u'_y s.$$

b. Le chemin parcouru est proportionnel à la distance y du mur

$$s = c_2 y.$$

c.

$$u'_y = c_3 \bar{u}_x,$$

d'où

(1) $$\tau = c\rho y \bar{u}_x \frac{d\bar{u}_x}{dy}.$$

Distribution des vitesses dans le courant turbulent le long des murs lisses et rugueux. — En intégrant l'équation (1) on a, avec $y = 0$ pour $\bar{u}_x = 0$,

$$\bar{u}_x = v_* \sqrt{\frac{2}{c} l_n(1 + Ay)};$$

en comparant cette formule aux résultats expérimentaux, on a

$$c = 0{,}0219, \qquad \text{d'où} \qquad \bar{u}_x = 14{,}5 v_* \sqrt{\log(1 + Ay)}.$$

A dépend de la rugosité absolue Δ du mur.

On pose, $A = b/\Delta$ et l'on admet $b = 0{,}9$, d'où

(2) $$u_x = 14{,}5 v_* \sqrt{\log\left(1 + 0{,}9\frac{y}{\Delta}\right)}$$

alors que Nikuradze donne

(3) $$\bar{u}_x = 5{,}75 v_* \log\left(1 + 30\frac{y}{\Delta}\right).$$

On constate que les vitesses exprimées par (2) sont plus petites près du mur,

puis deviennent plus grandes et à une certaine distance du mur deviennent à nouveau plus petites.

Pour tenir compte de l'influence de la viscosité, nous pouvons remplacer Δ par $D\,(\nu/v_*)$.

Les résultats d'expériences permettent de remplacer $0,9/D$ par

$$\frac{0,9}{D} = \frac{1,41}{(\varphi - 5,35)^2} + \frac{1}{\varphi^2 + 4,7}, \qquad \text{avec} \quad \varphi = \log \frac{v_* y}{\nu}.$$

Mouvement dans les conduites circulaires. — Partant de

$$\bar{u}_x = 14,5 v_* \sqrt{\log\left(1 + 0,9 \frac{y}{\Delta}\right)},$$

pour $y = r$, $\bar{u}_x = \bar{u}_{max}$ et avec $0,9\,(r/\Delta) \gg 1$, on a

$$\bar{u}_{max} = 14,5 v_* \sqrt{\log 0,9 \frac{r}{\Delta}} \tag{4}$$

en utilisant la formule expérimentale de Nikuradze

$$v = \bar{u}_{max} - 4,07 v_*,$$

v, vitesse moyenne dans la section.

On a

$$v = 14,5 v_* \sqrt{\log 0,9 \frac{r}{\Delta}} - 4,07 v_* = v_* \sqrt{\frac{8}{\lambda}}, \tag{5}$$

d'où la valeur de λ

$$\lambda = \frac{1}{\left(5,126 \sqrt{\log 0,9 \frac{r}{\Delta}} - 1,438\right)^2}. \tag{6}$$

Comparant avec la formule de Karman, Prandtl et Nikuradze,

$$\lambda = \frac{1}{\left(2 \log \frac{r}{\Delta} + 1,74\right)^2}$$

la formule (6) donne les mêmes valeurs pour λ dans l'intervalle

$$25 < \frac{r}{\Delta} < 166$$

pour $\frac{r}{\Delta} = 10$, $\quad \lambda = 0,079$ au lieu de $0,072$,

$\frac{r}{\Delta} = 10\,000$, $\quad \lambda = 0,013$ au lieu de $0,010$.

Quant à l'expression de la vitesse

$$\bar{u}_x = 14,5 v_* \sqrt{\log\left\{1 + \left[\frac{1,41}{(\varphi - 5,35)^2} + \frac{1}{\varphi^2 + 4,7}\right] \frac{v_* y}{\nu}\right\}} \tag{7}$$

on peut négliger 1 dans la parenthèse.

Cette expression suit les expériences de Nikuradze dans le système d'axes : abscisse, $\log v_* y/\nu$ et ordonnée $\bar{u}_x/v_*$.

Pour tenir compte de la viscosité dans l'expression du coefficient de vitesse λ ou ψ défini par

$$\frac{v}{v_*} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda}} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\bar{u}_{\max}}{v_*} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\psi}}$$

en partant de

$$\frac{u_{\max}}{v_*} = 14,5\sqrt{\log\frac{v_* r}{\nu} + \log\left[\frac{1,41}{\left(\log\frac{v_* r}{\nu} - 5,35\right)^2} + \frac{1}{\left(\log\frac{v_* r}{\nu}\right)^2 + 4,7}\right]}$$

en tenant compte que

$$\frac{\bar{u}_{\max}}{v_*} - \frac{v}{v_*} + \frac{v}{v_*} = 4,07 + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda}},$$

avec

$$R_e = \frac{v\, 2r}{\nu}, \qquad R_{e_m} = \frac{\bar{u}_{\max} r}{\nu},$$

on a

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 5,125\sqrt{\log\frac{R_e\sqrt{\lambda}}{5,64} + \log\left[\frac{1,41}{(\log R_e\sqrt{\lambda} - 6,1)^2} + \frac{1}{\left(\log\frac{R_e\sqrt{\lambda}}{5,64}\right)^2 + 4,7}\right]} - 1,44$$

et

$$\frac{1}{\sqrt{\psi}} = 10,25\sqrt{\log\frac{R_{e_m}\sqrt{\psi}}{\sqrt{2}} + \log\left[\frac{1,41}{\left(\log\frac{R_{e_m}\sqrt{\psi}}{\sqrt{2}} - 5,35\right)^2} + \frac{1}{\left(\log\frac{R_{e_m}\sqrt{\psi}}{\sqrt{2}}\right)^2 + 4,7}\right]}.$$

Ces équations vérifient très exactement les expériences de Nikuradze.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie de Petiau-Duffin-Kemmer en relativité générale.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Champ de spin 1 ou 0 en formalisme spinoriel sur un espace-temps arbitraire. Expression du propagateur fondamental Γ à l'aide des propagateurs tensoriels et construction du commutateur du champ.

Petiau dans sa thèse, puis Duffin et Kemmer [1] ont étudié les équations d'une particule de spin 1 ou 0 dans un formalisme spinoriel : le champ correspondant peut être décrit par un spineur $\psi = (\psi^a_b)$ [2] une fois contravariant, une fois covariant. Takahashi et Umezawa [3] ont donné, en théorie quantique des champs usuelle, une expression du commutateur de ce champ. Je me propose de montrer ici comment la théorie de Petiau-Duffin-Kemmer peut être étendue à la relativité générale en faisant usage des propagateurs tensoriels ou spinoriels introduits précédemment [4].

1. Soit V_4 un espace-temps admettant des champs de spineurs et supposé strictement rapporté à des repères orthonormés. Les γ^α désignant les matrices de Dirac, posons

$$M\psi = \frac{i}{2}(\gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi + \nabla_\alpha \psi \gamma^\alpha), \qquad N\psi = \frac{i}{2}(\gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi - \nabla_\alpha \psi \gamma^\alpha),$$

où ∇_α est l'opérateur de dérivation covariante [2]. Les opérateurs M et N satisfont $N M = 0$. De la méthode de fusion de Louis de Broglie, il résulte que nous pouvons adopter comme équation de champ

$$(M - \varepsilon)\psi = 0 \qquad (\varepsilon = \text{const.}) \tag{1}$$

qui entraîne $N\psi = 0$; (1) peut s'écrire

$$(\beta^\alpha \nabla_\alpha - \varepsilon)\psi = 0, \tag{2}$$

où les β^α sont les matrices vérifiant les relations

$$\beta^\alpha \beta^\beta \beta^\gamma + \beta^\gamma \beta^\beta \beta^\alpha = -(g^{\alpha\beta}\beta^\gamma + g^{\beta\gamma}\beta^\alpha).$$

Nous appelons *laplacien d'un spineur* ψ une fois contravariant, une fois covariant, l'opérateur Δ — manifestement auto-adjoint — défini par

$$\Delta\psi = -\gamma^\alpha\gamma^\beta \nabla_\alpha \nabla_\beta \psi = -\nabla_\alpha \nabla_\beta \psi \gamma^\beta \gamma^\alpha = -\nabla^\alpha \nabla_\alpha \psi + \frac{1}{4} R\psi + \frac{1}{8} R_{\alpha\beta,\lambda\mu} \gamma^\alpha \gamma^\beta \psi \gamma^\lambda \gamma^\mu, \tag{3}$$

où apparaît au dernier membre le tenseur de courbure. De l'équation de champ (1), il résulte que ψ satisfait « l'équation de Klein-Gordon »

$$(\Delta - \varepsilon^2)\psi = 0. \tag{4}$$

Nous introduisons aussi l'opérateur :

$$D = M^2 = \beta^\alpha \beta^\beta \nabla_\alpha \nabla_\beta.$$

On vérifie aisément que pour tout spineur ψ,

(5) $$D\psi = \frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{1}{4}\gamma^\alpha(\nabla_\alpha\nabla_\beta\psi + \nabla_\beta\nabla_\alpha\psi)\gamma^\beta.$$

2. Étudions les noyaux élémentaires $\Gamma^\pm(x, x')$ de l'opérateur $(\Delta - \varepsilon^2)$. Ce sont deux bispineurs-distributions solutions de (5)

$$(\Delta_x - \varepsilon^2)\Gamma^{\pm a r'}_{b s'}(x, x') = \delta^a_s \delta^{r'}_b \delta(x, x')$$

admettant, pour x' donné, un support soit dans le futur, soit dans le passé de ce point. Posons

$$\gamma^{\alpha\beta} = i\gamma^\alpha\gamma^\beta, \qquad \gamma^{\alpha\beta\gamma} = i\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\gamma, \qquad \gamma^{\alpha\beta\gamma\delta} = \gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\gamma\gamma^\delta,$$

les indices étant supposés tous distincts. On obtient aisément la formule de décomposition

(6) $$4\,\delta^a_s\delta^r_b = \delta^a_b\delta^r_s + \frac{1}{1\,!}\gamma_{\alpha b}^{a}\gamma^{\alpha r}{}_s + \frac{1}{2\,!}\gamma_{\alpha\beta b}^{a}\gamma^{\alpha\beta r}{}_s + \frac{1}{3\,!}\gamma_{\alpha\beta\gamma b}^{a}\gamma^{\alpha\beta\gamma r}{}_s + \frac{1}{4\,!}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta b}^{a}\gamma^{\alpha\beta\gamma\delta r}{}_s.$$

Nous sommes ainsi conduits à introduire les noyaux $\Gamma^{(p)}$ ($p = 0, 1, \ldots, 4$)

$$\Gamma^{(0)a r'}_{b s'} = \delta^a_b\,\delta^{r'}_{s'}G^{(0)}, \qquad \Gamma^{(1)a r'}_{b s'} = \frac{1}{(1\,!)^2}\gamma^{\alpha a}_{b}\gamma^{\lambda' r'}{}_{s'}G^{(1)}_{\alpha\lambda'}, \qquad \Gamma^{(2)a r'}_{b s'} = \frac{1}{(2\,!)^2}\gamma^{\alpha\beta a}_{b}\gamma^{\lambda'\mu' r'}{}_{s'}G^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'}\ldots,$$

où les $G^{(p)}$ sont les propagateurs (différence des noyaux élémentaires) relatifs à l'opérateur $(\Delta - \varepsilon^2)$ portant sur les tenseurs antisymétriques. De l'unité des solutions de l'équation homogène associée à $(\Delta - \varepsilon^2)$ et à support compact, soit dans le passé, soit dans le futur, on peut déduire

(7) $$4\,\Gamma^{a r'}_{b s'} = \sum_{p=0}^{4}\Gamma^{(p)a r'}_{b s'},$$

où le propagateur spinoriel Γ est la différence des noyaux élémentaires $\Gamma^\pm$. Des propriétés des $G^{(p)}$ on peut déduire les résultats suivants :

a. Si $\overline{\Gamma}^{(p)}$ est l'adjoint de Dirac de $\Gamma^{(p)}$ $\left(\overline{\Gamma}^{(p)} = \gamma^0\,\gamma^{0'}\,\tilde{\Gamma}^{(p)}\,\gamma^{0'}\gamma^0\right)$, on a

$$\overline{\Gamma}^{(p)}(x, x') = \Gamma^{(p)}(x, x').$$

b. On a

$$(D_x - \varepsilon^2)\Gamma^{(0)} = 0, \qquad D_x\Gamma^{(1)} = \gamma^\alpha(d_x\,d_{x'}\,G^{(0)})_{\alpha\lambda'}\gamma^{\lambda'},$$

$$(D_x - \varepsilon^2)\Gamma^{(2)} = -\frac{1}{(2\,!)^2}\gamma^{\alpha\beta}(d_x\,d_{x'}\,G^{(1)})_{\alpha\beta,\lambda'\mu'}\gamma^{\lambda'\mu'},$$

$$D_x\Gamma^{(3)} = \frac{1}{(3\,!)^2}\gamma^{\alpha\beta\gamma}(d_x\,d_{x'}\,G^{(2)})_{\alpha\beta\gamma,\lambda'\mu'\nu'}\gamma^{\lambda'\mu'\nu'}, \qquad D_x\Gamma^{(4)} = 0,$$

où d est l'opérateur de différentiation extérieure. Il en résulte

$$D_x\Gamma(x, x') = D_{x'}\Gamma(x, x').$$

c. On vérifie sur la décomposition de Γ que

(8) $$\{\beta^\alpha\nabla_\alpha(D_x - \varepsilon^2) - \beta^{\lambda'}\nabla_{\lambda'}(D_{x'} - \varepsilon^2)\}\,\Gamma(x, x') = 0,$$

3. D'après les résultats précédents, le noyau

$$B(x, x') = \frac{1}{2i}\left(\beta^{\alpha}\nabla_{\alpha} - \beta^{\lambda'}\nabla_{\lambda'} + \frac{1}{\varepsilon}D_x - \frac{1}{\varepsilon}\beta^{\alpha}\beta^{\lambda'}\nabla_{\alpha}\nabla_{\lambda'}\right)\Gamma(x, x')$$

satisfait

$$\overline{B}(x, x') = B(x', x)$$

et

$$(\beta^{\alpha}\nabla_{\alpha} - \varepsilon)B = \frac{1}{2i\varepsilon}\{\beta^{\alpha}\nabla_{\alpha}(D_x - \varepsilon^2) - \beta^{\lambda'}\nabla_{\lambda'}(D_{x'} - \varepsilon^2)\}\Gamma(x, x').$$

Ainsi la formule

$$(9) \qquad [\psi(x), \overline{\psi}(x')]_{-} = \frac{1}{2i}\left(\beta^{\alpha}\nabla_{\alpha} - \beta^{\lambda'}\nabla_{\lambda'} + \frac{1}{\varepsilon}D_x - \frac{1}{\varepsilon}\beta^{\alpha}\beta^{\lambda'}\nabla_{\alpha}\nabla_{\lambda'}\right)\Gamma(x, x')$$

nous fournit un commutateur rigoureusement compatible avec (1) et se réduisant à celui de la théorie classique de Petiau-Duffin-Kemmer dans le cas de l'espace-temps plat.

(1) G. Petiau, *Thèse*, Paris, 1936; R. J. Duffin, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 1114; N. Kemmer, *Proc. Roy. Soc.*, A, 173, 1939, p. 91.

(2) Les notations sont celles d'une Note antérieure : *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742. En particulier, les indices grecs sont les indices tensoriels, les indices latins les indices spinoriels.

(3) *Prog. Theor. Phys.*, 9, 1953, p. 1.

(4) Voir *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329 et 2287; 250, 1960, p. 3122.

(5) $\delta(x, x')$ est le biscalaire de Dirac.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Développement en série du potentiel au voisinage de l'arête d'un conducteur mince ayant la symétrie de révolution.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

M. K. Houalla ([1]) a étudié l'arête d'un disque plat conducteur, normal à l'axe de révolution (*fig.* 1). Il part d'un développement suivant les puissances croissantes de $R = r/a$ du type

$$V = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n} \left\{ A_{nm} R^{n-\frac{1}{2}} \cos\left(m - \frac{1}{2}\right)\theta + B_{nm} R^n \sin(m\theta) \right\} \tag{1}$$

qui satisfait aux conditions aux limites $V = V_0$ quand $\theta = \pm \pi$. En annulant les termes du laplacien ΔV, écrit dans le système de coordonnées r, θ de la figure 1, on trouve que tous les coefficients s'expriment en fonction des coefficients A_{ii} et B_{ii} qui restent arbitraires et l'on obtient le développement cherché. En fait, le développement donné par cet auteur n'est pas satisfaisant car il est inutilement compliqué.

Quand on considère le développement (1) jusqu'aux termes en R^4 et qu'on annule dans ΔV les termes jusqu'à la puissance R^2 incluse, le développement correct ([2]) s'écrit :

$$\begin{aligned}
V = V_0 &+ A_{11} \left\{ R^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{3}{2}}}{4} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{R^{\frac{5}{2}}}{160}\left[8 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + 9 \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \right. \\
&\qquad \left. - \frac{R^{\frac{7}{2}}}{1920}\left[120 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + 64 \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) + 75 \cos\left(\frac{5\theta}{2}\right)\right] \right\} \\
&+ A_{22} \left\{ R^{\frac{3}{2}} \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{5}{2}}}{4} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{R^{\frac{7}{2}}}{160}\left[15 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + 16 \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \right\} \\
&+ A_{33} \left\{ R^{\frac{5}{2}} \cos\left(\frac{5\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{7}{2}}}{4} \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right\} + A_{44} \left\{ R^{\frac{7}{2}} \cos\left(\frac{7\theta}{2}\right) \right\} \\
&+ B_{11} \{ R \sin\theta \} + B_{22} \left\{ R^2 \sin(2\theta) - \frac{R^3}{4} \sin\theta + \frac{5}{48} R^4 \sin(2\theta) \right\} \\
&+ B_{33} \left\{ R^3 \sin(3\theta) - \frac{R^4}{4} \sin(2\theta) \right\} + B_{44} \{ R^4 \sin(4\theta) \}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Nous nous proposons ici d'établir un développement analogue à (1) pour le voisinage de l'arête d'un cylindre (*fig.* 2). Nous écrirons ce développement sous la forme générale

$$V = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n} \left\{ A_{nm} R^{\frac{n}{2}} \sin\left(\frac{m}{2}\theta\right) + B_{nm} R^{\frac{n+1}{2}} \left[\cos\left(\frac{n+1}{2}\theta\right) - \cos\left(\frac{m-1}{2}\theta\right) \right] \right\}. \tag{3}$$

Ce développement (3) satisfait aux conditions aux limites $V = V_0$ quand $\theta = 0$ et $\theta = \pi$, si m et n sont des entiers de même parité. On peut séparer les valeurs paires et impaires en posant $n = 2k$, $m = 2l$ ou

$n = 2k - 1$, $m = 2l - 1$. On obtient alors l'expression

$$(4)\quad V = V_0 + \sum_{k=1}^{8} \sum_{l=1}^{k} \Big\{ A_{kl} R^{k-\frac{1}{2}} \sin\left(l - \frac{1}{2}\right)\theta + B_{kl} R^{k+\frac{1}{2}} \left[\cos\left(k + \frac{1}{2}\right)\theta - \cos\left(l - \frac{1}{2}\right)\theta\right] + C_{kl} R^k \sin(l\theta) + D_{kl} R^k [\cos(k\theta) - \cos(l-1)\theta] \Big\}.$$

Nous allons maintenant choisir certains des coefficients arbitraires A_{kl}, B_{kl}, C_{kl}, D_{kl}, pour que ΔV, qui se présente aussi sous la forme d'un développement suivant les puissances croissantes de R, soit nul jusqu'à une certaine puissance de R fixée *a priori*.

Pour cela il faut d'abord écrire le laplacien avec les coordonnées r, θ et φ de la figure 2, l'angle φ étant la rotation autour de l'axe de révolution.

Ces coordonnées r, θ, φ formant un système de coordonnées orthogonales, la nouvelle forme de l'équation de Laplace s'obtient sans difficulté, soit

$$(5)\quad \Delta V = \frac{\Delta' V}{a^2 (1 + R \sin\theta)} = 0,$$

avec

$$(6)\quad \begin{cases} \Delta' V = (1 + R \sin\theta)\, \delta V + \sin\theta \dfrac{\partial V}{\partial R} + \dfrac{\cos\theta}{R} \dfrac{\partial V}{\partial \theta}; \\ \delta V = \dfrac{\partial^2 V}{\partial R^2} + \dfrac{1}{R} \dfrac{\partial V}{\partial R} + \dfrac{1}{R^2} \dfrac{\partial^2 V}{\partial \theta^2}. \end{cases}$$

En prenant le développement (4) jusqu'à R^4 inclus et en écrivant qu'on a $\Delta' V = 0$ jusqu'aux termes en R^2 inclus, on obtient les relations suivantes pour les coefficients :

$$(7)\quad \left\{ \begin{array}{ll} B_{11} = \frac{1}{4} A_{11}, & D_{11} = C_{21} = 0, \\ A_{22} = B_{22} = 0, & D_{21} = \frac{1}{4} C_{11}, \\ B_{21} = \frac{1}{4} A_{22}, & D_{22} = 0, \\ A_{31} = \frac{7}{48} A_{11}, & C_{31} = \frac{1}{4} C_{11}, \\ A_{32} = \frac{3}{32} A_{11}, & C_{32} = D_{31} = 0, \\ B_{31} = \frac{11}{128} A_{11}, & D_{32} = \frac{1}{4} C_{22}, \\ B_{32} = -\frac{7}{120} A_{11} - \frac{1}{10} A_{22} + \frac{1}{4} A_{33}, & D_{33} = C_{41} = 0, \\ B_{33} = -\frac{5}{128} A_{11}, & C_{42} = \frac{1}{6} C_{22}, \\ A_{41} = \frac{3}{32} A_{22}, & C_{43} = 0, \\ A_{42} = \frac{13}{80} A_{22}, & D_{41} = \frac{3}{32} C_{11}, \\ A_{43} = 0; & D_{42} = 0, \\ & D_{43} = -\frac{5}{48} C_{11} + \frac{1}{4} C_{33}, \\ & D_{44} = 0. \end{array} \right.$$

Les coefficients A_{ii} et C_{ii} restent arbitraires et les autres s'expriment en fonction d'eux. En portant ces relations (7) dans le développement (4), on obtient le développement cherché sous la forme

$$
\begin{aligned}
(8)\quad V = V_0 & + A_{11}\Big\{R^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{3}{2}}}{4}\left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] + \frac{R^{\frac{5}{2}}}{96}\left[14\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) + 9\sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\
& \qquad - \frac{R^{\frac{7}{2}}}{1920}\left[165\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 112\cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) - 75\cos\left(\frac{5\theta}{2}\right) + 22\cos\left(\frac{7\theta}{2}\right)\right]\Big\} \\
& + C_{11}\left\{R\sin\theta - \frac{R^2}{4}[1-\cos(2\theta)] + \frac{R^3}{4}\sin\theta - \frac{R^4}{96}[9 - 10\cos(2\theta) + \cos(4\theta)]\right\} \\
& + A_{22}\left\{R^{\frac{3}{2}}\sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{5}{2}}}{4}\left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\frac{5\theta}{2}\right)\right] + \frac{13}{80}R^{\frac{7}{2}}\sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right\} \\
& + C_{22}\left\{R^2\sin(2\theta) - \frac{R^3}{4}[\cos\theta - \cos(3\theta)] + \frac{R^4}{6}\sin(2\theta)\right\} \\
& + A_{33}\left\{R^{\frac{5}{2}}\sin\left(\frac{5\theta}{2}\right) - \frac{R^{\frac{7}{2}}}{4}\left[\cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) - \cos\left(\frac{7\theta}{2}\right)\right]\right\} \\
& + C_{33}\left\{R^3\sin(3\theta) - \frac{R^4}{4}[\cos(2\theta) - \cos(4\theta)]\right\} + A_{44}\left\{R^{\frac{7}{2}}\sin\left(\frac{7\theta}{2}\right)\right\} + C_{44}\{R^4\sin(4\theta)\}.
\end{aligned}
$$

Ce développement permet de calculer numériquement le potentiel aux sept points noirs de la figure 3 en fonction du potentiel des huit points

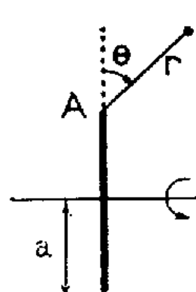


fig. 1

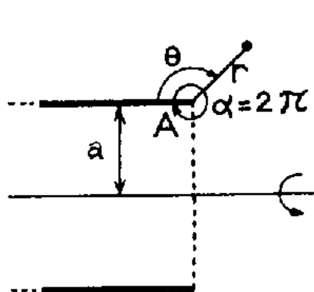


fig. 2

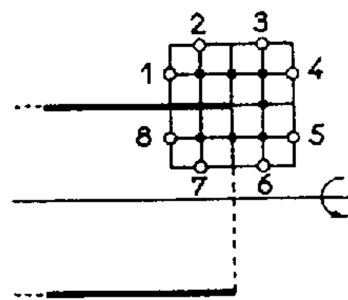


fig. 3

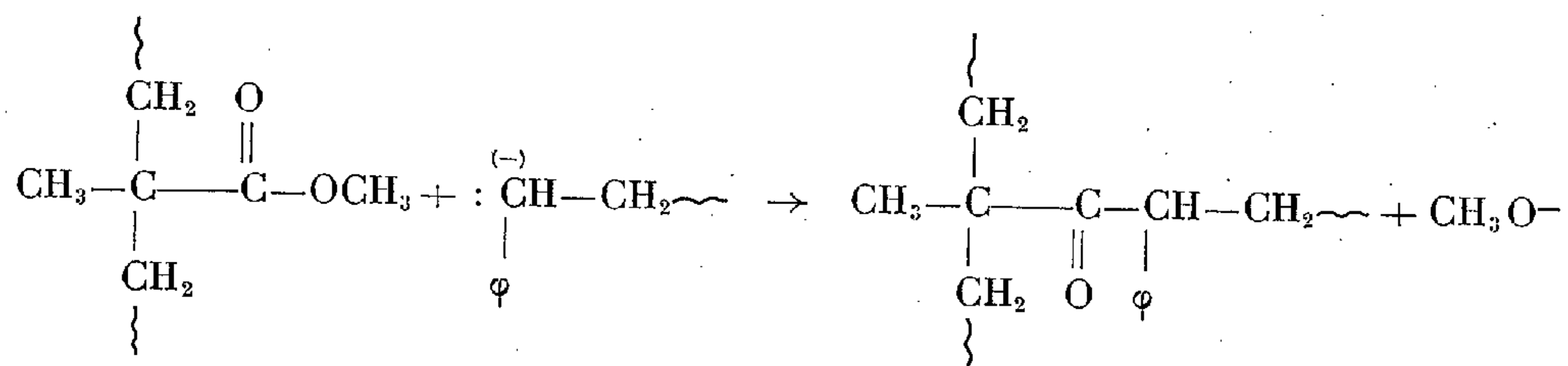
blancs qui les entourent. On obtient ainsi de bonnes valeurs numériques alors que les formules classiques introduisent des erreurs considérables.

(*) Séance du 31 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1098.
(2) Travail non publié de K. Houalla.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation par voie anionique de copolymères greffés.* Note de MM. **Yves Gallot**, **Paul Rempp**, **Henri Benoît**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de polyesters de la série acrylique sur des polymères « vivants » monocarbanioniques permet d'obtenir des copolymères greffés. Les fluctuations en composition à l'intérieur d'un échantillon sont négligeables et la distribution des masses moléculaires résulte essentiellement de celle du polymère support.

Les polymérisations de type anionique en phase homogène effectuées à basse température et en atmosphère inerte conduisent à des polymères pourvus d'extrémités carbanioniques. Les carbanions styryle sont parmi les plus réactifs et l'on peut faire réagir de nombreuses substances sur les polystyrènes « vivants ». En particulier, avec les esters le mécanisme réactionnel est le suivant :



Afin d'obtenir des polymères à degré de greffage contrôlé, nous avons fait réagir des polyesters de la série acrylique — par exemple le polyméthacrylate de méthyle sur des polystyrènes « vivants » monocarbanioniques. Ce type de greffage a été réalisé pour la première fois par Rempp, Volkov, Parrod et Sadron ([1]) et nous avons utilisé la méthode mise au point par ces auteurs.

En vue d'une étude systématique de la réaction de greffage, nous avons préparé divers échantillons de copolymère et mesuré par diffusion de lumière leurs masses moléculaires ainsi que celle du polystyrène prélevé avant greffage et celle du polyméthacrylate de méthyle de départ. Ces mesures ont été effectuées en solution benzénique : nous avons donc supposé que l'hétérogénéité du produit était suffisamment faible pour ne pas introduire d'erreurs appréciables sur les valeurs de la masse moléculaire ([2]). Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

N°	M_w polystyrène prélevé.	M_w polyméthacrylate de méthyle.	M_w copolymère.
Y_A	30 500	98 000	525 000
Y_B	10 500	98 000	382 000
Y_D	6 000	10 300	58 000

Ces résultats montrent que dans le cas le plus favorable on arrive à fixer près d'une quarantaine de chaînes de polystyrène par molécule de polyméthacrylate de méthyle.

Pour mieux caractériser le produit de la réaction, nous avons effectué sur l'échantillon Y_A un fractionnement soigné en utilisant la méthode préconisée par I. Mita ([3]), fractionnement dont les résultats figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fractionnement du copolymère Y_A.

N° de la fraction.	$\gamma = \frac{\text{précipitant}}{\text{solv.} + \text{préc.}}$.	Poids de la fraction (g).	% de MM dans la fraction.	M_w de la fraction par ddl/benzène.
1	0,627	0,115	20,85	–
2	0,634	0,375	13,05	$1,60.10^6$
3	0,639	0,565	13,00	1,43
4	0,645	0,945	11,90	0,98
5	0,651	0,780	11,73	0,78
6	0,657	0,705	10,90	0,68
7	0,664	0,745	10,86	$5,85.10^5$
8	0,667	0,775	10,82	5,45
9	0,678	0,525	10,80	4,40
10	0,688	0,800	10,78	3,75
11	0,704	0,815	10,48	2,45
12	0,731	0,505	10,35	1,40
13	0,760	0,460	2,14	0,63
14	0,908	1,870	0,0	0.30

L'examen de ces résultats nous suggère les remarques suivantes :

1° Le copolymère brut ne contient pas de polyméthacrylate de méthyle homopolymère : toutes les molécules de polyméthacrylate de méthyle ont subi des réactions de greffage. Il contient en revanche de l'homopolystyrène.

2° En éliminant l'homopolystyrène, on trouve à partir des résultats de diffusion de lumière sur le copolymère brut et sur le polystyrène prélevé une masse moléculaire $\overline{M}_w$ « corrigée » de 680 000. Par intégration sur la courbe de fractionnement relative au seul copolymère (fractions 2 à 12) on trouve pour celui-ci les valeurs $\overline{M}_w = 675\,000$ et $\overline{M}_n = 442\,500$. Ceci confirme la validité du fractionnement et montre que la polydispersité du copolymère est relativement faible puisque $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,52$. On remarquera que la courbe de distribution des masses moléculaires présente deux maximums ([4]).

3° Les 11 fractions consécutives de copolymère présentent des compositions très voisines, ce qui indique un taux de greffage uniforme dans tout l'échantillon. Si tel est le cas, la polydispersité du polyméthacrylate de méthyle de départ doit se retrouver dans celle du copolymère. Pour

vérifier cette hypothèse, nous avons soumis au fractionnement le polyméthacrylate de méthyle utilisé dans nos expériences de greffage et préparé lui-même par voie anionique. Les résultats de ce fractionnement (tableau III) confirment pleinement notre hypothèse; en particulier, on retrouve les deux maximums.

TABLEAU III.

Fractionnement du polyméthacrylate de méthyle.

N°	γ.	Poids.	%.	$\overline{M}_w$.
1	0,731	0,595	11,8	280 000
2	0,744	1,120	22,2	101 000
3	0,750	0,460	9,1	90 600
4	0,760	0,575	11,4	80 200
5	0,773	0,635	12,6	74 900
6	0,788	0,755	15,0	62 000
7	0,903	0,890	17,9	55 100

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 919.
(2) W. BUSHUK et H. BENOÎT, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1616.
(3) *Thèse*, Strasbourg, 1959.
(4) *Macromol.*, 37, 1960, p. 143.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des oxy-3 triazoles-1.2.4 par condensation des thioamides et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle.* Note (*) de M. **Marcel Pesson**, Mlle **Simone Dupin** et M. **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation des thioamides primaires et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle conduit aux oxy-3 triazoles-1.2.4 substitués en 5. De même, les thioanilides et l'hydrazinocarbonate d'éthyle permettent de préparer les dérivés de l'oxy-3 phényl-4 triazole-1.2.4. Les thioamides substitués à l'azote par un radical saturé ne se condensent pas, il est alors néanmoins possible de réaliser la réaction en passant par l'intermédiaire des S-alcoylisothioamides.

Il est connu que l'hydrazine réagit facilement sur les thioamides pour donner les amidrazones correspondantes ; en général, la réaction est effectuée à l'ébullition en milieu alcoolique ([1]). Nous avons pensé que, dans des conditions voisines, l'hydrazinocarbonate d'éthyle devrait réagir sur les thioamides pour conduire, par l'intermédiaire des carbéthoxyamidrazones (I), aux oxy-3 triazoles-1.2.4 (II). Nous rapportons ici les essais effectués en ce sens.

$$R{-}C(=S){-}NH{-}R' + H_2N{-}NH{-}C(=O){-}OC_2H_5$$

$$\rightarrow \left[R{-}C(=N{-}NH{-}C(=O){-}OC_2H_5){-}NH{-}R' \right] \rightarrow R{-}C_5 \text{(cycle } N_1{-}N_2{=}C_3(OH){-}N_4(R'){-}C_5\text{)}$$

(I) (II)

En général, la réaction de l'hydrazinocarbonate d'éthyle sur les thioamides est plus difficile que celle de l'hydrazine : il est nécessaire d'opérer à des températures voisines de 150°. Cependant, l'emploi de la pyridine comme solvant (chauffage à reflux) nous a permis, dans certains cas, d'opérer à plus basse température. Quelles que soient les conditions opératoires, il ne nous a pas été possible d'isoler la carbéthoxyamidrazone intermédiaire (I) : on obtient directement l'oxytriazole (II). Le résultat de la réaction dépend beaucoup de la nature du thioamide mis en œuvre. Nos essais peuvent être résumés comme suit :

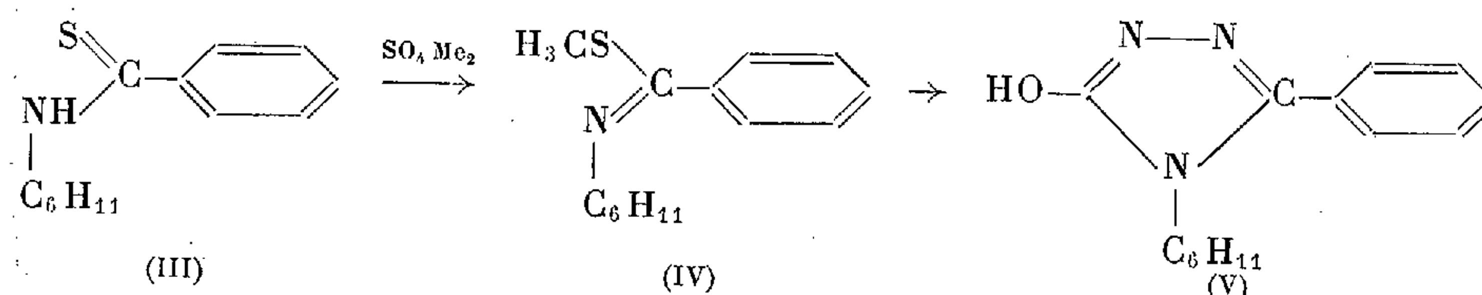
1° Si $R' = H$ (thioamides primaires), la réaction s'effectue aisément et donne les oxy-3 triazoles-1.2.4 substitués en 5 :

Ainsi, le thiobenzamide conduit à l'oxy-3 phényl-5 triazole-1.2.4, F 320°, en bon accord, avec la littérature ([2]) (calculé %, C 59,62 ; H 4,38 ; N 26,07 ; trouvé %, C 59,21 ; H 4,77 ; N 26,55), l'α-pipéridinothioacétamide donne l'oxy-3 pipéridinométhyl-5 triazole-1.2.4, F 229-230° (calculé %, C 52,73 ; H 7,74 ; N 30,75 ; trouvé %, C 52,62 ; H 8,36 ; N 30,92).

2° Si R' est un substituant aromatique, la réaction a lieu également sans difficulté : nous avons ainsi obtenu, à partir des thioanilides correspondantes : l'oxy-3 phényl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4, F 155°; l'oxy-3 phényl-4 butyl-5 triazole-1.2.4, F 119° (calculé %, C 66,34; H 6,96; N 19,34; trouvé %, C 66,31; H 7,11; N 19,54); l'oxy-3 phényl-4 cyclohexyl-5 triazole-1.2.4, F 209-210° calculé %, C 69,11; H 7,04; N 17,27; trouvé %, C 69,19; H 7,39; N 17,29); l'oxy-3 diphényl-4.5 triazole-1.2.4, F 259-260° (3), (4) (calculé %, C 70,87; H 4,67; N 17,71; trouvé %, C 70,58; H 4,63; N 17,75); l'oxy-3 phényl-4 γ-diéthylaminopropyl-5 triazole-1.2.4, isolé sous forme de chlorhydrate, F 196° (décomposition) calculé %, C 57,91; H 7,4; N 18,02; Cl 11,41; trouvé %, C 57,55; H 7,82; N 18,63; Cl 11,35).

3° Si R' est un substituant saturé, la cyclisation directe ne paraît pas avoir lieu dans les conditions décrites précédemment. Ainsi, le N-cyclohexylthiobenzamide (III), chauffé avec l'hydrazinocarbonate d'éthyle, soit à sec à 150°, soit en présence de pyridine n'a pu être cyclisé contrairement à son isomère, le thioanilide de l'acide cyclohexylcarboxylique.

Il est cependant possible de réaliser alors la synthèse en passant par l'intermédiaire des S-alcoylisothioamides dont le groupement alcoylmercapto est suffisamment réactif pour permettre l'attaque nucléophile par l'hydrazinocarbonate d'éthyle. Ainsi, (III) traité par le sulfate de méthyle conduit au S-méthyl N-cyclohexylisothiobenzamide (IV) qui réagit sur l'hydrazinocarbonate d'éthyle en présence d'acide acétique, dès 100° pour conduire à l'oxy-3 cyclohexyl-4 phényl-5 triazole-1.2.4 (V), F 213-214° (calculé %, C 69,11; H 7,04; N 17,27; trouvé %, C 68,86; H 6,97; N 17,59).



Au cours de ce travail, nous avons également étudié la condensation du thiobenzamide et du thioamide de l'acide α pipéridinoacétique avec la benzhydrazide. La réaction a lieu aisément, dans les mêmes conditions que pour l'hydrazinocarbonate d'éthyle; nous avons ainsi obtenu le diphényl-3.5 triazole-1.2.4, F 191-192° (5) et le phényl-3 pipéridinométhyl-5 triazole-1.2.4, F 150° (calculé %, C 69,39; H 7,49; N 23,12; trouvé %, C 69-67; H 7,64; N 23,4).

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) M. Muller, *Ber. der deutschen Chem. Gesells.*, 19, 1886, p. 1669.
(2) G. Young et E. Wilham, *J. Chem. Soc.*, 77, 1900, p. 228.
(3) B. Oddo et Ferrari, *Gaz. Chim. Ital.*, 45 (1), 1915, p. 427.
(4) M. Busch et Schneider, *J. prakt. Chem.*, 89, (2), 1914, p. 324.
(5) M. R. Atkinson et J. B. Polya, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3319.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure atomique du formiate de strontium dihydraté*

Note (*) de MM. **Jean-Louis Galigné** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

Le groupe de symétrie et les paramètres du formiate de strontium dihydraté $Sr(HCOO)_2, 2H_2O$ ont été déterminés par Nitta [1] qui a trouvé : Système orthorhombique groupe de symétrie $P\,2_1 2_1 2_1$ avec $a = 7{,}30$; $b = 11{,}99$; $c = 7{,}12$ Å. Les diagrammes de rétigraphe utilisés pour la détermination de la structure ont confirmé ces résultats.

On obtient facilement de fines aiguilles parallèles à $\vec{c}$ par évaporation lente d'une solution aqueuse, par contre pour obtenir un cristal allongé suivant $\vec{a}$ il est nécessaire de tailler un gros cristal.

L'absorption est très importante à cause du strontium : le coefficient linéaire d'absorption est $\mu = 140$. Il est donc nécessaire d'employer des cristaux très fins de section cylindrique.

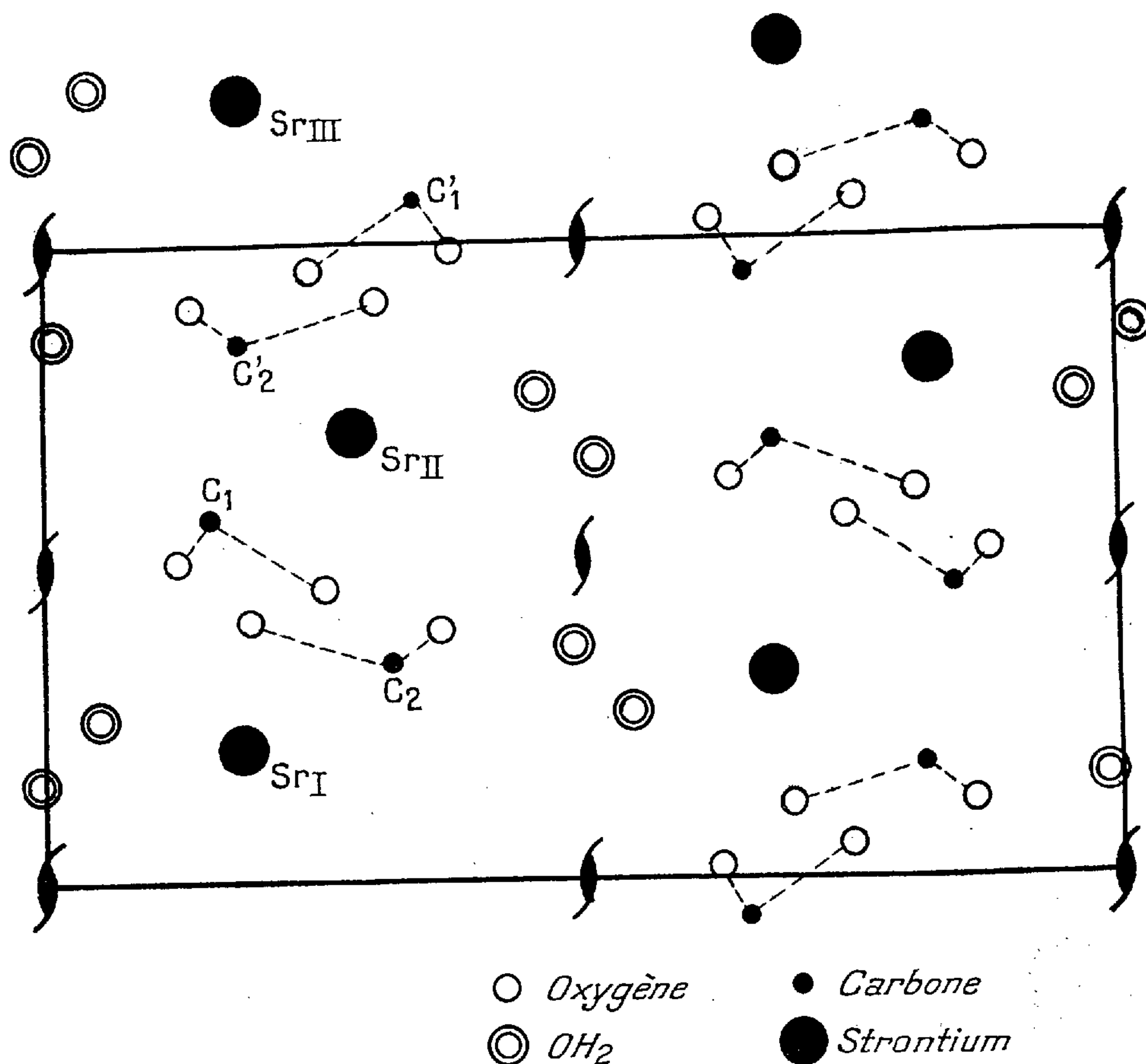


Fig. 1. — Projection de la structure sur (100).
$b = 11{,}99$ Å, $c = 7{,}12$ Å.

Projection Oyz. — L'étude d'une projection de Patterson sur le plan (100) ne permet de localiser que les atomes de strontium, les autres pics étant trop faibles par rapport aux pics Sr-Sr. La projection de Fourier obtenue en utilisant la méthode de l'atome lourd n'est pas très nette. Après de nombreux essais nous avons obtenu des positions atomiques donnant un assez bon accord entre les facteurs de structure observés et calculés. Le raffinement au moyen des séries différences nous a amenés à

$$R = \frac{\Sigma F_0 - F_c}{\Sigma F_0} = 0,15.$$

Avec les coordonnées suivantes, l'origine étant placée au centre de symétrie de la projection

	Sr.	C_1.	C_2.	O_1.	O'_1.	O_2	O'_2.	O_3.	O_4.
$\frac{y}{b}$	0,1793	0,245	0,325	0,253	0,125	0,366	0,190	0,010	0,045
$\frac{z}{c}$	0,1974	0,553	0,332	0,447	0,493	0,386	0,395	0,149	0,250

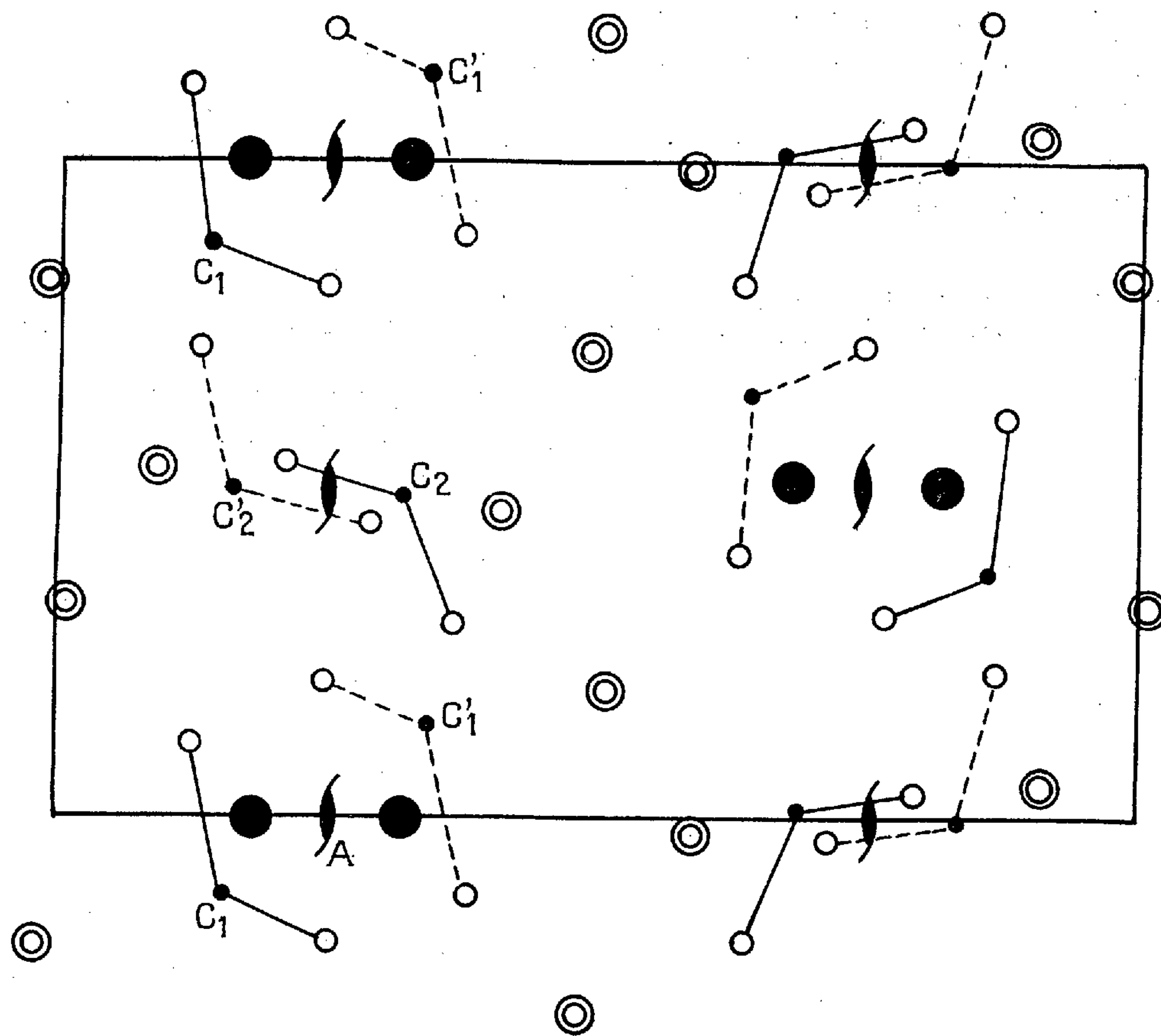


Fig. 2. — Projection de la structure sur (001), origine en A.
$a = 7,30$ Å, $b = 11,99$ Å.
Molécules comprises entre Sr_I et Sr'_{II} (*fig.* 1);
» » » Sr''_{II} et Sr_{III}.

Nous avons donné à tous les atomes un coefficient d'agitation thermique B = 2.

Projection xyO. — Une première étude nous a conduits aux valeurs suivantes de x/a (origine au centre de symétrie de la projection)

	Sr.	C_1.	C_2.	O_1.	O'_1.	O_2.	O'_2	O_3.	O_4.
$\frac{x}{a}$	0,0000	−0,131	+0,486	−0,200	0,132	0,294	0,530	0,799	0,510

En gardant constants les coordonnées y/b et le coefficient d'agitation thermique B = 2, nous avons trouvé R = 0,19.

Nous nous proposons de reprendre l'étude de cette projection car nous avons utilisé un cristal qui s'est avéré trop gros, et dont la section n'était pas parfaitement cylindrique. De ce fait les erreurs de mesures dues à l'absorption sont assez grandes, d'autre part nous avons dû faire une correction d'extinction secondaire très importante.

Conclusion. — Les coordonnées des atomes de strontium sont très précises dans les deux projections (± 0,0001). Ces atomes sont situés dans deux plans parallèles au plan (100) aux niveaux $x = 0$ et $x = 1/2$. Dans chacun de ces plans ils forment une ligne brisée et la distance Sr-Sr est égale à 3,93 Å. Les atomes d'oxygène des deux molécules d'acide formique se trouvent sensiblement dans le plan perpendiculaire à la droite Sr-Sr, les molécules d'eau se plaçant aux sommets de la ligne brisée.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) Nitta, *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research*, 9, n° 162, 1928.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, Montpellier.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Données cristallographiques sur deux formes du sulfate anhydre de cadmium.* Note (*) de M. **Jean Coing-Boyat**, transmise par M. Louis Néel.

$CdSO_4$ présente deux formes cristallographiques : l'une, α, apparaît dès que le sel est anhydre, l'autre, β, est stable au-dessus de 800°C environ, mais peut être trempée. Ces deux formes sont orthorhombiques; α appartient au groupe d'espace D_2^4-P $2_12_12_1$, et $a = 4,71_3$ Å, $b = 4,69_8$ Å, $c = 6,55_3$ Å; β appartient au groupe d'espace D_{2h}^{17}-C*mcm* et au type de structure de $CrVO_4$; $a = 5,31_0$ Å, $b = 8,15_7$ Å, $c = 7,18_0$ Å.

Faisant suite à une étude radiocristallographique des sulfates anhydres de métaux divalents ([1]), la présente Note traite de deux formes, α (ordinaire) et β (hautes températures) du sulfate de cadmium ([2]).

Les études des deux formes ont été faites au moyen de diffractogrammes Debye-Scherrer, à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,788\,92$ Å).

α-$CdSO_4$. — Les mesures faites sur diffractogrammes soignés ont permis de conclure que α-$CdSO_4$, en apparence quadratique, était orthorhombique, d'affecter des indices à toutes les raies observées (tableau I), et de déterminer la maille :

$$a = 4,71_3\,\text{Å} \pm 0,003, \qquad b = 4,69_8\,\text{Å} \pm 0,003,$$
$$c = 6,55_3\,\text{Å} \pm 0,004, \qquad U = 145,1\,\text{Å}^3 \quad (^3).$$

Connaissant le volume réticulaire U et la densité mesurée de $CdSO_4$, $4,69_1$, il a été aisé de calculer le nombre Z d'unités $CdSO_4$ contenues dans la maille : $Z = 1,966 \# 2$; donc $Z = 2$ et la densité théorique du cristal est $d_x = 4,77$. La maille compte donc $2Cd^{++}$, $2S^{6+}$ et $8O^{=}$.

Les mesures d'intensités de raies ont permis d'effectuer des projections de Patterson d'où n'ont été déduites que les positions approximatives des ions les plus diffusants :

Cd^{++} : 0, 1/8, 0 et 1/2, 7,8, 1/2; S^{6+} : 0, 3/8, 1/2 et 1/2, 5,8, 0.

Les réflexions systématiquement absentes étant les (*h*00), (00*l*) et (*h*0*l*) dont, respectivement, h, l et $h + l$ sont impairs, les groupes d'espace possibles sont D_{2h}^{13}, C_{2v}^7 et D_2^3. Mais D_{2h}^{13}-P *mnm* et C_{2v}^7-P *mn* 2_1 comportent des plans de symétrie perpendiculaires à a et distants de $a/2$. Or $a/2 = 2,35_6$ Å. Le minimum absolu de distance entre ions oxygène étant 2,40 Å, ces derniers devraient alors être tous situés sur les deux séries de miroirs (dont l'équidistance est a), ce qui est en contradiction avec la disposition tétraédrique attendue des ions $O^{=}$ autour des ions S^{6+}. Au contraire, le groupe D_2^3-P $2_12_12_1$, qui ne comporte pas de plan de symétrie, ne présente de règles d'extinction générales que pour les réflexions (*h*00) et (00*l*) (h et l doivent être pairs), mais les positions spéciales **a** et **b** impliquent la règle spéciale $h + l = 2n$ pour les réflexions (*h*0*l*). Or, on peut placer

Tableau I.

Diagramme D — S *de* α.$CdSO_4$.

hkl.	I_0.	d_0.	d_c.
010.....	20	$4,7_{1}$	$4,6_{98}$
101.....	46	$3,8_{3}$	$3,8_{26}$
011.....			$3,8_{18}$
110.....	100	$3,3_{28}$	$3,3_{27}$
002.....	85	$3,2_{81}$	$3,2_{77}$
111.....	91	$2,9_{71}$	$2,9_{66}$
012.....	5	$2,68_{75}$	$2,68_{75}$
200.....	35	$2,35_{57}$	$2,35_{67}$
020.....			$2,34_{92}$
112.....	53	$2,33_{63}$	$2,33_{43}$
021.....	38	$2,21_{16}$	$2,21_{12}$
210.....	36	$2,10_{35}$	$2,10_{62}$
120.....			$2,10_{19}$
211.....	25	$2,00_{64}$	$2,00_{53}$
103.....	30	$1,98_{24}$	$1,98_{17}$
013.....			$1,98_{07}$
202.....	35	$1,91_{37}$	$1,91_{30}$
022.....			$1,90_{90}$
113.....	29	$1,82_{68}$	$1,82_{60}$
212.....	31	$1,77_{05}$	$1,77_{18}$
122.....			$1,76_{94}$
220.....	3	$1,663_{8}$	$1,663_{5}$
004.....	14	$1,638_{7}$	$1,638_{3}$
221.....	33	$1,612_{5}$	$1,612_{5}$
023.....	20	$1,600_{0}$	$1,599_{5}$
030.....	2	$1,566_{0}$	$1,566_{0}$
014.....	2	$1,54_{56}$	$1,54_{69}$
301.....	9	$1,527_{2}$	$1,527_{8}$
213.....	10	$1,516_{2}$	$1,516_{2}$
123.....			$1,514_{6}$
310.....	10	$1,489_{5}$	$1,489_{8}$
114.....	16	$1,469_{6}$	$1,469_{8}$
311.....	36	$1,45_{02}$	$1,452_{6}$
131.....			$1,449_{2}$
032.....	1	$1,41_{21}$	$1,41_{30}$
312.....	20	$1,356_{0}$	$1,356_{2}$
204.....	14	$1,34_{48}$	$1,345_{1}$
024.....			$1,343_{7}$
223.....	15	$1,323_{2}$	$1,323_{4}$
230.....	5	$1,304_{7}$	$1,304_{2}$
214.....	11	$1,292_{4}$	$1,293_{2}$
124....			$1,292_{3}$
231.....	3	$1,27_{84}$	$1,279_{0}$
303.....	2	$1,27_{40}$	$1,275_{4}$
033.....			$1,272_{7}$
105.....	4	$1,262_{3}$	$1,262_{7}$
015.....			$1,262_{4}$
313.....	25	$1,228_{7}$	$1,230_{8}$
133.....			$1,228_{6}$
115.....	5	$1,219_{2}$	$1,219_{4}$
232.....	10	$1,212_{0}$	$1,212_{1}$
400.....	3	$1,178_{0}$	$1,178_{2}$
040.....	3	$1,17_{38}$	$1,174_{4}$
025.....	8	$1,144_{0}$	$1,144_{5}$
410.....			$1,142_{8}$
411.....	6	$1,12_{21}$	$1,125_{8}$
141.....			$1,122_{7}$
323.....			$1,121_{1}$
215.....	4	$1,112_{3}$	$1,122_{7}$
125.....			$1,122_{1}$
330.....	10	$1,10_{89}$	$1,109_{0}$
402.....			$1,108_{7}$
042.....		$1,105_{1}$	$1,105_{6}$
314.....	21	$1,102_{1}$	$1,102_{2}$
134.....			$1,100_{6}$
331.....	23	$1,093_{3}$	$1,093_{5}$
006.....			$1,092_{2}$

les $2Cd^{++}$ en 2**a** : 0, y, 0 et 1/2 $\bar{y}$, 1/2, avec $y \simeq 1/8$ et les $2S^{6+}$ en 2 **b** : 0, y, 1/2 et 1/2, $\bar{y}$, 0, avec $y \simeq 3/8$.

Les raies (*hol*) dont $h + l = 2n + 1$ ne seraient alors dues qu'aux ions $O^{=}$, de faible pouvoir diffusant vis-à-vis de Cd^{++} (et même de S^{6+}), ce qui expliquerait qu'on ne les détecte pas sur des diagrammes de poudre. Les huit ions $O^{=}$ se partagent alors en deux groupes de quatre, O_1 et O_2, qui occupent chacun des positions générales 4**c** : xyz; $\bar{x}y\bar{z}$; $1/2 - x$, $\bar{y}$, $1/2 + z$; $1/2 + x$, $\bar{y}$, $1/2 - z$.

β-$CdSO_4$. — La forme β de $CdSO_4$ est orthorhombique :

$$a = 5,31_0\,\text{Å} \pm 0,005, \quad b = 8,15_7\,\text{Å} \pm 0,010, \quad c = 7,18_0\,\text{Å} \pm 0,005,$$
$$U = 311\,\text{Å}^3 \pm 0,9, \quad Z = 4, \quad d_x = 4,46.$$

Les réflexions (hkl) n'existent que si $h+k$ est pair et les (hol) que si l, et h, sont pairs. Ces règles d'extinction sont caractéristiques des groupes C_{2v}^{12} et D_{2h}^{17} (C mcm), ce dernier, holoédrique, étant le plus probable, d'ailleurs accepté pour la plupart des sulfates MSO_4 dont les dimensions de maille sont voisines (M = Mg, Ni, Co-II, Fe-II, Mn-II) ([1]), ([4]). L'isomorphie de β-$CdSO_4$ avec ces sulfates, suggérant que sa structure était du type $CrVO_4$ ([5]), a été confirmée par des essais réussis de syncristallisation.

TABLEAU II.

β-$CdSO_4$.

hkl.	I_0.	d_0.	d_c.	*hkl.*	I_0.	d_0.	d_c.
110.....	47	$4,45_4$	$4,45_0$	222.....	37	$1,891_3$	$1,891_0$
020.....	34	$4,08_1$	$4,07_9$	004.....	12	$1,79_{51}$	$1,79_{48}$
111.....	26	$3,78_6$	$3,78_2$	042....	15	$1,77_{25}$	$1,77_{30}$
002.....	23	$3,59_{06}$	$3,59_{00}$	310.....	6	$1,729_1$	$1,729_5$
021.....	14	$3,54_{96}$	$3,54_{60}$	133.....	4	$1,70_{12}$	$1,70_{20}$
112.....	100	$2,79_{77}$	$2,79_{41}$	114.....	15	$1,664_4$	$1,664_6$
022.....	12	$2,69_{55}$	$2,69_{48}$	024.....	19	$1,642_5$	$1,642_7$
200.....	19	$2,65_{60}$	$2,65_{50}$	240.....	5	$1,61_{54}$	$1,617_3$
130.....	39	$2,41_{96}$	$2,42_{00}$	150..... }	16	$1,558_2$	{ $1,559_4$
220.....	4	$2,22_{44}$	$2,22_{50}$	312..... }			{ $1,558_0$
202..... }	22	$2,13_{36}$	{ $2,13_{48}$	204..... }	13	$1,48_{45}$	{ $1,486_9$
221..... }			{ $2,12_{52}$	330..... }			{ $1,483_3$
023.....	4	$2,064_8$	$2,064_0$	242.....	25	$1,474_2$	$1,474_4$
040.....	10	$2,039_0$	$2,039_3$	134.....	18	$1,441_7$	$1,441_6$
132...,.	22	$2,006_0$	$2,006_6$	152.....	7	$1,430_0$	$1,430_2$

Équidistances des plans réflecteurs : calculées, d_c; observées, d_0.
Intensités observées des raies, I_0.

Il a ainsi été aisé de définir les positions des ions :

4 Cd^{++} en 4 **a** (2 m) : (0, 0, 0; 0, 0, 1/2) + (1/2, 1/2, 0);

4 S^{6+} en 4 **c** (mm) : (0, y, 1/4; 0, $\bar{y}$, 3/4) + (1/2, 1/2, 0);

16 $O^=$: 8 O_I en 8f (m) = ± (0, y, z; 0, y, 1/2 — z) + (1/2, 1/2, 0), 8 O_{II} en 8g (m) : ± (x, y, 1/4; $\bar{x}$, y, 1/4) + (1/2, 1/2, 0).

Les valeurs approximatives des paramètres : $y(S^{6+}) = 0{,}37$; $y(O_I) = 0{,}26_5$, $z(O_I) = 0{,}07_5$; $x(O_{II}) = 0{,}25$, $y(O_{II}) = 0{,}47_5$ impliquent les coordinences et les distances interioniques suivantes : six ions $O^=$ forment des octaèdres déformés autour des ions Cd^{++} : 4O_I à 2,23 Å et 2O_{II} à 2,24 Å; quatre ions $O^=$ forment des tétraèdres presque réguliers autour des ions S^{6+} : 2O_I à 1,52 Å et 2O_{II} à 1,58 Å.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) J. Coing-Boyat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2109 et *Acta Crystallogr.*, 12, 1959, p. 939.

([2]) Les premiers résultats ont été exposés au *Congrès international de Cristallographie* de Cambridge en août 1960. Rés. comm. in *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, p. 1018.

([3]) P. A. Kokkoros et P. J. Rentzperis, *Acta Crystallogr.*, 14, 1961, p. 329 ont adopté $a_0 = 4{,}709$ Å, $b_0 = 6{,}562$, $c_0 = 4{,}694$ et le groupe D_{2h}^{13}-*Pmmn*.

([4]) P. I. Dimaras, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 313. P. J. Rentzeperis et C. T. Soldatos, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 686.

([5]) K. Brandt, *Ark. Kemi, Min., Geol.*, 17 A, n° 6, 1943 et *Structure Reports*, 9, p. 181.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Épacridacées. Développement de l'embryon chez le* Dracophyllum secundum *R. Br.* Note de

Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Le *Dracophyllum secundum* R. Br. appartient au même groupe embryogénique que les Éricacées dont il se distingue pourtant nettement par la différenciation très précoce du dermatogène dans les quadrants et l'absence des octants. Les Épacridacées semblent donc bien se rattacher au même phylum que les Éricacées, mais elles ont vraisemblablement évolué de façon tout à fait indépendante.

La très grande majorité des auteurs place la famille des Épacridacées, à côté des Éricacées, dans l'alliance des Éricales; Ph. Van Tieghem [1], cependant, les en distingue par leur androcée isostémone et il les rattache aux Solanales. Peu de chercheurs se sont intéressés jusqu'à présent à l'embryologie des Épacridacées et nul n'a encore décrit le mode de développement de l'embryon dans cette intéressante famille. Nous avons pu déterminer le type embryonomique auquel appartient *Dracophyllum secundum* R. Br. [2].

Les premières segmentations du zygote donnent lieu à la formation d'une tétrade *première* linéaire en C_2 (*fig.* 1 à 3), puis d'une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4 et 5). La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire donne naissance seulement à la base du suspenseur (*fig.* 2 à 10). La cellule inférieure, *ci*, de la tétrade *seconde* se divise en deux éléments superposés, *n* et *n'*, dont l'inférieur, *n'*, contribue à l'édification du suspenseur; la coiffe, *co*, est le plus souvent engendrée par *n*, cellule-fille supérieure de *ci*, ou parfois seulement par la cellule-fille supérieure de *n* (*fig.* 10).

A partir de l'étage intermédiaire, *m*, de la tétrade *seconde* s'organise la partie inférieure de la région hypocotylée avec les initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; ces initiales se forment par l'un ou l'autre des processus décrits par R. Souèges [3], qu'il a observés chez le *Pyrola rotundifolia* L. [4] et que nous avons retrouvés chez plusieurs Éricacées [5] : après isolement du dermatogène, ces initiales peuvent se séparer d'emblée par une cloison oblique (*fig.* 20 *à droite* et 23), ou bien s'individualiser après une première cloison horizontale (*fig.* 19) ou encore après une première division verticale (*fig.* 20 *à gauche* et 22).

L'étage supérieur, *cc*, de la tétrade *seconde* donne naissance à des quadrants circumaxiaux, *q* (*fig.* 6 et 7), comme chez les Éricacées [4], [5]; mais, contrairement à ce qui est de règle dans cette dernière famille, nous n'avons jamais observé, chez le *Dracophyllum*, la formation de deux étages d'octants à partir des quadrants. Ici, les quatre quadrants subissent des divisions tangentielles qui séparent d'emblée quatre cellules de dermatogène (*fig.* 10); les figures 8 et 9, qui représentent deux plans parallèles du même embryon montrent cette division péricline de l'un des quadrants, tandis que les trois autres sont encore indivis. Dans quelques cas exceptionnels cependant, un ou deux des quadrants prennent une première cloison horizontale (*fig.* 11 et 12) qui suggère la formation de deux étages d'octants, *l* et *l'*, mais les quadrants frères du même proembryon présentent une cloison péricline. A un stade plus avancé, l'embryon figuré en 14 montre deux étages, *l* et *l'*, bien distincts qui sembleraient provenir de deux étages d'octants superposés. Ces derniers exemples se sont montrés extrêmement rares dans nos recherches, ils représentent un terme de transition entre le mode de division horizontale des quadrants en deux étages d'octants, classique chez les Éricacées, et le mode de division tangentielle que nous observons généralement chez le *Dracophyllum*.

Dans le groupe de cellules issues des quadrants, vont, par la suite, se délimiter deux étages, *l* et *l'* qui donnent naissance, le supérieur à la région cotylée *sensu lato*, *pco*, l'inférieur, à la région hypocotylée *phy* (*fig.* 20 à 27). Ces deux étages s'individualisent progressivement à la suite de plusieurs divisions radiales du dermatogène (*fig.* 13 à 20) et de la division transversale des cellules internes (*fig.* 17 à 20).

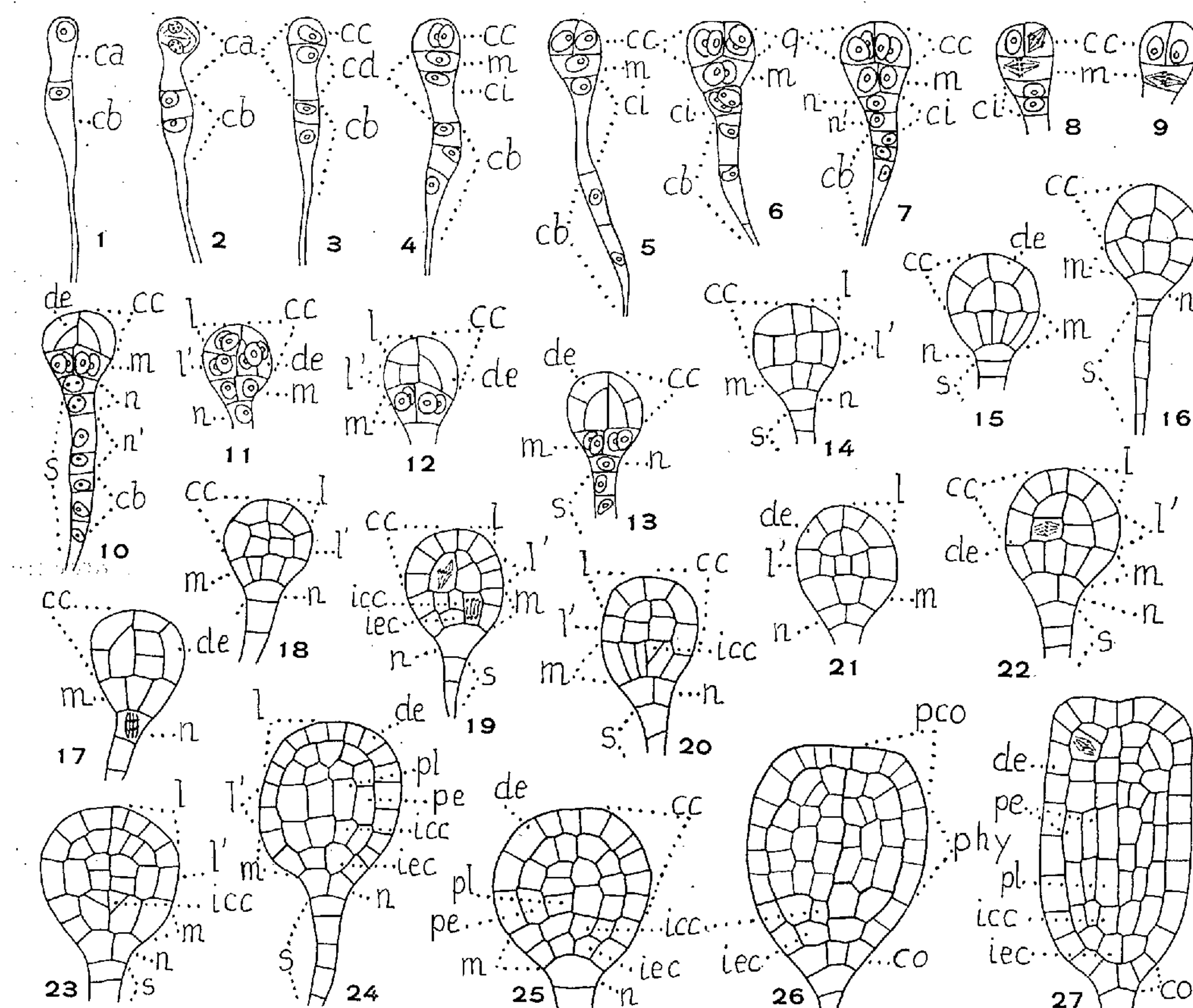


Fig. 1 à 27. — *Dracophyllum secundum* R. Br. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants; *l* et *l'*, étages de cellules provenant des quadrants et formant respectivement les régions cotylée, *pco*, et hypocotylée, *phy*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *s*, suspenseur; *co*, coiffe; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle de la racine. — En 8 et 9, deux coupes successives du même embryon. (G × 400.)

D'après la formule des destinées de $cd = 1/2\ phy + icc + iec + co + s$ (en partie) le *Dracophyllum secundum* R. Br. appartient au mégarchétype III, dans la seconde période de la classification embryogénique; il fait partie du 9ᵉ groupe, avec une tétrade *première* en C_2 et une tétrade *seconde* en A_2. Dans cette même case de la classification se placent toutes les Éricacées dont nous connaissons le type embryonomique (4), (5) : c'est là l'indice d'une parenté profonde entre Éricacées et Épacridacées. Néanmoins, une distinction extrêmement importante doit être faite entre ces deux familles : chez les Éricacées, en effet, les régions cotylée et hypo-

cotylée proviennent respectivement des deux étages d'octants, *l* et *l'*, et leurs origines peuvent être décelées de façon très précoce; il n'en va pas de même chez le *Dracophyllum* qui pourrait sembler moins évolué puisque les origines de ces deux grandes régions du corps embryonnaire restent longtemps confondues en un seul étage issu des quadrants. Par contre, l'individualisation très précoce du dermatogène par divisions périclines des quadrants chez cette Épacridacée est un indice de perfection qui n'a encore jamais été observé chez les Dicotylédones, mais seulement, par R. Souèges (6), (7) et J.-L. Guignard (8), chez les Joncales et les Cypérales. Il est nécessaire d'étendre ces recherches embryogéniques à d'autres représentants de la famille des Épacridacées; ces premières observations confirment déjà l'opinion très généralement admise d'une parenté ancestrale entre Éricacées et Épacridacées; mais les plantes de cette dernière famille, typiquement australienne, auraient évolué indépendamment de façon tout à fait particulière.

(1) *Éléments de Botanique*, 2, Paris, 1918, p. 553.

(2) M. R. Carolin, « Lecturer in Botany » à l'Université de Sydney, nous a procuré le matériel de cette étude.

(3) *Embryogénie et Classification*, 2, Hermann, Paris, 1939, p. 70.

(4) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1192.

(6) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 705; 179, 1924, p. 198.

(7) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 80, 1933, p. 51-69.

(8) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2125.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude du métabolisme de la proline en relation avec la synthèse des pigments chez le Topinambour.* Note de M. **Henri Duranton** et Mlle **Monique Maille**, présentée par M. Raoul Combes.

Le métabolisme de la proline a été étudié à l'aide de jeunes plantules provenant de la culture *in vitro* de bourgeons prélevés sur des rhizomes de Topinambour. Les résultats obtenus indiquent une rapide intégration des carbones de la proline dans les pigments de la plante.

Nous avons montré récemment qu'il était possible d'obtenir de jeunes plantules aseptiques de Topinambour en cultivant *in vitro*, soit à l'obscurité, soit à la lumière, des bourgeons prélevés sur des rhizomes. Lorsque ces jeunes plantules absorbent de la proline ^{14}C, elles transforment cette molécule en divers composés. En particulier, nous avons retrouvé une fraction de la radioactivité dans les pigments (1). Le protocole expérimental qui a conduit à ces résultats est le suivant :

De jeunes plantules provenant de la culture *in vitro* de bourgeons sont transplantées aseptiquement sur des milieux nutritifs contenant de la proline uniformément marquée au ^{14}C. Après huit jours de culture dans une salle à 25°C où règne une photopériode de 12 h, ces plantules sont prélevées puis broyées dans l'eau à 4°. Par centrifugation et décantation on obtient, d'une part un surnageant et d'autre part, un culot comprenant en particulier des chloroplastes plus ou moins altérés par le broyage. Les pigments se trouvant dans le culot sont extraits à l'acétone à 80 %, puis repris dans l'éther de pétrole. Cette phase éthérée est lavée à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acétone et les pigments qu'elle renferme sont ensuite déposés au sommet d'une colonne de poudre de cellulose. Ils sont élués sélectivement par des solutions d'éther de pétrole contenant des taux croissants d'acétone. Quatre fractions sont ainsi séparées. Elles correspondent aux carétonoïdes, aux xanthophylles, à la chlorophylle *a* et à la chlorophylle *b* (2). La bonne séparation des pigments est contrôlée par l'analyse de leur spectre d'absorption. La radioactivité de chaque fraction est ensuite déterminée et exprimée par rapport à la radioactivité totale absorbée par notre matériel végétal. Les résultats ainsi obtenus figurent au tableau I.

Tableau I.

Radioactivité des pigments évaluée en % de la radioactivité totale absorbée par les jeunes plantules.

	Plantules s'étant initialement développées à l'obscurité.	Plantules s'étant toujours développées avec une photopériode de 12 h.
Chlorophylle *a*	1,1	1,2
» *b*	0,6	0,5
Xanthophylles	0,05	0,31
Caroténoïdes	0,3	1,5

Nos résultats indiquent que la proline est utilisée par la plante pour synthétiser ses pigments. La rapidité de ces transformations apparaît avec les expériences de courte durée ainsi conçues. De jeunes pousses de Topinambour prélevées en plein champ sont mises en contact pendant 5 mn, par leur tige coupée, avec une solution aqueuse de proline ^{14}C. Elles sont ensuite transportées dans l'eau distillée. Six heures après, les pigments de ce matériel végétal sont extraits, séparés, purifiés et leur radioactivité déterminée. Elle est comparée à la radioactivité totale absorbée par la plante. Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Radioactivité des pigments évaluée en %
de la radioactivité totale absorbée par la jeune pousse de Topinambour.

Chlorophylle *a*	0,46
» *b*	0,09
Xanthophylles	0,05
Caroténoïdes	0,1

Ces résultats confirment nos précédentes observations qui indiquaient une participation de la proline à la synthèse de la chlorophylle chez le Topinambour.

Au cours de l'expérience qui vient d'être décrite nous avons constaté que 45 % de la radioactivité totale retrouvée dans la plante étaient localisés dans la proline absorbée par celle-ci mais non encore métabolisée. Dans ces conditions, en 6 h de temps, c'est environ 1 % de la proline utilisée par le végétal qui participe à la synthèse de la chlorophylle *a*. Ce pourcentage d'intégration du carbone de la proline dans la chlorophylle nous semble remarquable. Signalons que des expériences préliminaires de dégradation de la molécule de chlorophylle nous incitent à penser que cette intégration aurait lieu dans le noyau tétrapyrrolique de ce pigment plutôt que dans sa chaîne phytol.

Outre le marquage des chlorophylles, les tableaux I et II montrent la présence de radioactivité dans les xanthophylles et les caroténoïdes. Préoccupés par l'idée de contaminations radioactives possibles de ces fractions, nous avons procédé à la purification par chromatographie de la lutéine sur colonne de carbonate de calcium et du β-carotène sur colonne d'alumine. Nous avons ainsi vérifié la radioactivité de ces composés et déterminé leur activité spécifique (lutéine : 48 500 cm/mg; β-carotène : 51 300 cm/mg; ceci dans le cas de l'expérience correspondant au Tableau II) ([3]).

La mise en évidence de l'intervention de la proline dans la synthèse de la chlorophylle chez le Topinambour peut être rapprochée des observations de Breyhan, Heilinger et Fischnich. Ces auteurs signalent que les germes de pomme de terre à l'obscurité sont riches en proline libre. Il suffit de mettre ces germes à la lumière pour provoquer la disparition de

cette proline et la synthèse de chlorophylle. Ces auteurs émettent l'hypothèse de l'existence possible d'une liaison entre la proline et la formation de chlorophylle (4). Existe-t-il une relation étroite entre le métabolisme de la proline et celui de la chlorophylle? La présente Note et les observations précédentes semblent l'indiquer.

(1) H. DURANTON et M. MAILLE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 963.

(2) Notre technique de séparation des pigments a été mise au point dans le laboratoire de M. Roux, Service de Biologie, C. E. A.

(3) La purification de la lutéine et du β-carotène a été effectuée dans le laboratoire de M. Costes, C. N. R. A., Versailles.

(4) TH. BREYHAN, F. HEILINGER et O. FISCHNICH, *Landwirtschaftliche Forschung*, 12, 1959, p. 293-295.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de plantules au sein des tissus de tomates cultivés* in vitro. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Il est reconnu que les tomates contiennent de puissants inhibiteurs de la germination. En dépit de cela, des fragments de fruits verts, de tous âges, cultivés aseptiquement, donnent, *in situ*, des plantules. De toutes les substances expérimentées jusqu'ici pour augmenter le nombre de plantules, *l*-cystéine s'est montrée la plus favorable.

Dès 1958, la culture *in vitro* des tissus de fruits m'a réservé quelques surprises, d'abord à cause du comportement des tissus de haricots sur lequel je reviendrai ultérieurement, ensuite, d'*Ecbalium elaterium* (1) et enfin de tomates. J'ai déjà signalé (2) que des fragments de tomates cultivés dans des milieux à base de sels minéraux et de glucose, croissent abondamment. Ayant fait allusion à cette occasion à la germination « des graines », quelques précisions s'imposent.

Les tentatives poursuivies au cours des trois dernières années avaient *surtout* comme but, de préciser l'âge des fruits le plus propice pour l'obtention de plantules et de provoquer, à l'aide de composés connus, le développement de ces dernières ou d'augmenter leur nombre. Le mode opératoire et les principaux milieux utilisés sont ceux déjà indiqués (1), (2). Les cultures ont été effectuées entre mai et novembre de chaque année. Sauf pour l'étude de l'importance variétale, les fragments prélevés provenaient de tomates d'une seule variété. Pour chaque cas, le nombre de cultures *stériles* en observation était de 20 ± 2, elles étaient maintenues dans une pièce du laboratoire, faute de place disponible dans la chambre conditionnée.

Les cultures âgées de 2 mois ont donné, ou non, des plantules. Dans l'un et l'autre cas, elles avaient souvent quelques graines immatures turgescentes, mûries ou présentant un début de germination imparfaite. Pour plus de clarté, j'ai indiqué dans le tableau I le nombre limite de plantules

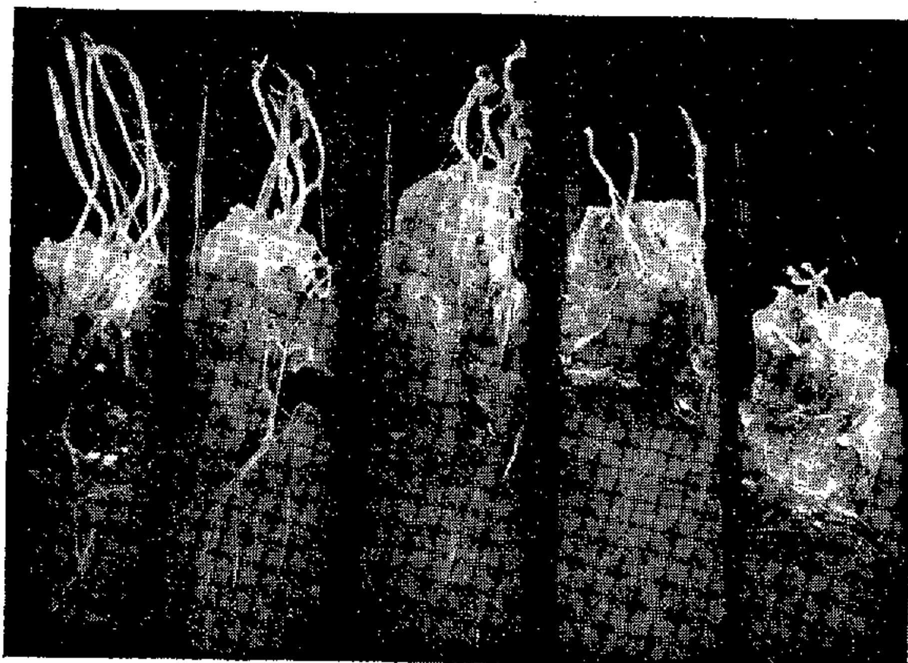
TABLEAU I.

Nombre limite de plantules par fragments cultivés sur milieu de base.
Au 60e jour, 20 ± 5 % des cultures ont donné des plantules.

Variété (A, B, C) et date de cultures	Diamètre des tomates découpées. 1,5 cm.	2,5 cm.	3 cm.	4 cm.	7 cm.
A. 30 juill. 1958	0 à 2	0 à 2	0 à 3	0 à 5	0 à 6
B. 25 mai 1959	0 à 2	0	0 à 6	0 à 3	0 à 7
B. 5 août 1959	0 à 5	0 à 3	0 à 4	0 à 7	0 à 5
C. 13 mai 1960	0	0 à 4	0 à 6	0 à 2	0
A. 10 juin 1960	0 à 4	0 à 5	0	0 à 3	0 à 5

pourvues de racines, d'hypocotyles et de cotylédons nettement visibles, formées sur des cultures dans Knop 1/2 + 30 g de glucose et 10 g de gélose.

Une relation entre âge des fruits récoltés en 1958 (variété A) et nombre maximal de plantules développées par tube est apparu initialement, mais des répétitions ultérieures n'ont pas confirmé ce fait, sur la variété Saint-Pierre (A) utilisée en 1958 et au mois de juin 1960, ni sur les autres variétés.



C H. C E. L G T

Fig. 1.

Principales réactions de tissus de tomates cultivés dans : C, cystéine; H. C., hyd. de caséine; E. L, extrait de levure; G, glutathion; T, milieu de base (grandeur réduite d'environ 1/3).

L'action des substances chimiques a été éprouvée, sur fragments provenant de tomates ($d = 2,5$ cm) de la variété A. J'ai groupé dans le tableau II

TABLEAU II.

Réactions de tissus (1/8 tomate à $d = 2,5$ cm) *cultivés le* 5 *août* 1959.

	% de cultures avec plantules.	Nombre moyen de plantules par culture (1).	Longueur hypocotyles (cm).	Longueur racines (cm).
Milieu de base (g/l)	20	2	0,5 à 1,5	1 à 3
Glutathion (2), 50 mg	30	3	3 à 4	2 à 5
l-cystéine, 10 mg	40	5	3 à 4	3 à 5
Kinétine (3), 0,1 mg	20	2	0,5 à 2	1 à 2
AIA, 1 mg	20	2	1 à 2	1 à 2
AIA, 0,5 mg	20	3	0,5 à 1,5	1 à 2
AIA, 0,1 mg	20	2	1 à 2	1 à 3
2.4.5-T, 0,1 mg	10	2	0,5 à 2	0,5 à 1
Hyd. caséine, 500 mg	30	5	4 à 5	3 à 5
Extrait levure, 6 g	30	4	2 à 4	1 à 4
» malt, 5 g	20	2	1 à 2	2 à 4
Noix de coco, 150 ml	30	3	1 à 2	2 à 4

(1) Ayant effectivement donné des plantules.

(2) Ajouté après stérilisation.

(3) Préparation du Docteur Morel.

les faits généraux concernant une des expérimentations et représenté dans la figure les réactions les plus caractéristiques. Ces résultats ont été retrouvés avec une bonne conformité au cours de quatre répétitions. Des conclusions sûres, relatives à l'importance variétale, l'âge des fruits ou encore l'action directe des composés expérimentés font, pour le moment défaut, du fait qu'aucune des substances expérimentées ne s'est *toujours* montrée capable de diminuer ou de faire disparaître les écarts individuels.

Nous pouvons retenir tout au plus que, aux doses utilisées, *l*-cystéine peut souvent doubler le nombre des cultures qui donnent des plantules, et augmenter aussi bien la croissance de ces plantules que leur nombre par culture; l'hydrolysat de caséine augmente surtout le nombre de plantules par culture et leur croissance, tandis que l'extrait de levure augmente le nombre de plantules et la croissance de leurs hypocotyles seulement. Les autres produits se sont montrés, soit inactifs, soit encore plus ou moins favorables pour la croissance de l'un ou l'autre organe des plantules. Je signalerai enfin que les doses de 10 à 100 mg/l de AIA suppriment toute croissance des « graines » mais non des tissus qui les entourent et que, en général, il n'y a pas de relation entre l'action d'un des composés utilisés sur la croissance des tissus, d'une part et la formation et la croissance des plantules, d'autre part.

Sans entrer dans des considérations bien connues, relatives aux blastokolines de A. Kockemann (1934), les fruits de tomates sont surtout réputés, à la suite des recherches de A. W. Reinhard (1933), pour être la source par excellence d'inhibiteurs très puissants; par surcroît, certains d'entre eux seraient responsables de la non germination des graines dans les fruits charnus, découpés ou non. On est en droit de supposer que la croissance des tissus de tomates, qui précède ou accompagne l'apparition de plantules *in situ*, provoque la « destruction » du ou des inhibiteurs en question. On peut également se demander si les plantules obtenues résultent du processus découvert sur les carottes par J. Reinert ([3]) ou simplement de la germination des « graines », comme chez les placentas de pavot cultivés par V. E. Pontovich ([4]). Sur ces points, j'aurai certainement l'occasion de revenir. Il n'en reste pas moins vrai que le comportement des tissus de tomates *in vitro*, soulève des questions, au moins embarrassantes, au sujet des inhibiteurs dits « polyvalents et résistants ». L'intérêt incontestable des faits obtenus ici résulte, pour ma part, dans l'obtention de plantules *in situ* lorsque des fragments de tomates sont cultivés dans des milieux contenant exclusivement des sels minéraux et du sucre.

(*) Séance du 31 juillet 1961.
([1]) F. NYSTERAKIS, *a. Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1906; *b. Ibid.*, p. 2436.
([2]) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1653.
([3]) J. REINERT, *Planta*, 53, 1959, p. 318.
([4]) V. E. PONTOVICH, *Fizio. Rasten. S. S. S. R.*, 6, n° 3, 1959, p. 303.

PHYSIOLOGIE. — *Études de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Influence de la cortisone.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Lapin, la cortisone, à des doses de 0,5 à 11 mg/kg/jour, abaisse la lipémie pendant deux jours. Puis l'hyperlipémie débute, même si l'on interrompt les injections ou les réduit au 1/10e; elle doit être due non à la cortisone, mais à un facteur antagoniste; elle commence et s'accuse toujours 4 à 7 h après le début du repas; elle est beaucoup plus importante chez les femelles que chez les mâles.

Dès le début des recherches sur l'action de la cortisone, on a remarqué que ce corticostéroïde modifiait profondément la circulation des glucides et des lipides du sang. Certaines espèces (Rat, Cobaye, Lapin) au cours d'administrations répétées développent une hyperglycémie et une glucosurie alors que d'autres (Chien, Chat) ne présentent que des dérèglements beaucoup plus discrets. On a constaté très tôt, chez l'Homme, qu'à la suite de doses fortes et journalières, le sérum devenait lactescent et cette observation, étendue à l'animal, principalement au Lapin, a montré qu'on pouvait obtenir des lipémies considérables, caractérisées surtout par l'élévation des glycérides.

Nous avons examiné l'action de la cortisone en nous attachant essentiellement aux modifications que ce stéroïde entraîne dans les premières heures ou les premiers jours de son administration, parce que sur ces points on ne possède pratiquement pas de données. Nous ne connaissons guère en effet qu'une très brève indication de Kaplan et coll. [1] signalant que, chez le Chien, la cortisone et l'hydrocortisone entraînent au bout de 6 h une chute des lipides sanguins. Comme justement chez le Chien des doses journalières répétées de ces hormones ne produisent pas les augmentations des lipides sanguins qu'on constate dans d'autres espèces [2], on ne peut tenir pour général le fait signalé par Kaplan.

Nous avons utilisé dans nos expériences des lapins mâles et femelles de race Zoo élevés au laboratoire. La nourriture leur est donnée tous les jours à 11 h : elle comprend de l'avoine, de la luzerne et des choux, le total représentant 500 cal. Dans une première série, le premier jour est un jour témoin où nous faisons quatre prises de sang (1,5 à 2 ml), une juste avant de donner le repas, les autres 4, 7 et 24 h plus tard. Ces prises nous permettent grâce aux microméthodes déjà décrites [3] de connaître les valeurs de la glycémie et des différents constituants lipidiques du plasma au cours de l'alimentation. Les jours suivants, nous avons administré aux animaux des quantités d'acétate de cortisone (Roussel) variant de 0,5 à 6 mg/kg [4] en injection intramusculaire juste avant de leur donner leur repas et nous avons procédé aux mêmes prises de sang que le jour témoin. Chez tous les sujets le rythme alimentaire spontané n'a pas subi la moindre perturbation.

Dans cette série, nous avons donné la cortisone aux animaux pendant 2 jours et avons suivi l'évolution de la glycémie et de la lipémie pendant 3 jours, non compris le jour témoin.

Nous avons reporté dans le tableau I les variations moyennes des acides

gras totaux du plasma en les exprimant en pour-cent des valeurs de départ et nous avons séparé les résultats obtenus sur les mâles et les femelles puisque nous savons déjà [5] que les femelles ont en général des lipides plasmatiques plus élevés que les mâles et que nous avons constaté ici des variations plus amples chez les femelles.

TABLEAU I.

Variations des acides gras totaux du plasma de lapins recevant de la cortisone, en pour-cent des valeurs de départ.

		♂				♀			
Jour.	Cortisone.	0 h.	4 h.	7 h.	24 h.	0 h.	4 h.	7 h.	24 h.
1er......	0	100	116	101	92	100	123	112	115
2e......	+	100	57	54	63	100	81	70	43
3e......	+	63	65	72	72	43	85	96	65
4e......	0	73	142	163	153	70	188	243	150

On voit dans ce tableau que pendant le premier jour témoin 4 à 7 h après le début du repas il se produit l'augmentation nette du transport des lipides que nous avons signalée précédemment [6] et qui est due à la conversion en graisses d'une partie des glucides alimentaires. Lorsque les animaux reçoivent de la cortisone pour la première fois (2e jour) non seulement cette augmentation des lipides plasmatiques due à l'alimentation ne se constate plus, mais encore il se produit une chute profonde, évidente déjà au bout de 4 h. La baisse des lipides plasmatiques est beaucoup plus accentuée chez les femelles 24 h après la première injection de cortisone, atteignant pratiquement 60 % alors qu'elle ne dépasse guère 40 % chez les mâles. Le deuxième jour d'administration de la cortisone, le taux des acides plasmatiques se relève transitoirement chez les femelles montrant avec une intensité inhabituelle la « vague » d'hyperlipémie dans les 4 et 7 h qui suivent le début du repas. Ce phénomène n'apparaît pas chez les mâles dont la lipémie reste presque aussi basse que le jour précédent. Mais le jour suivant, alors qu'on n'administre plus de cortisone, on voit dans les premières heures qui suivent le repas et chez les deux sexes, la lipémie s'élever très fortement : la « vague » d'hyperlipémie due aux conversions est extrêmement accusée surtout chez les femelles. Il est très frappant alors de constater l'extraordinaire rapidité avec laquelle se fait l'augmentation du taux des acides gras totaux, puisque chez les femelles la teneur inférieure de 30 % à celle de la période témoin la dépasse de 140 % 7 h plus tard; sans être aussi impressionnante, la remontée chez les mâles a une pente analogue au moins dans les quatre premières heures qui suivent le début du repas.

Deux aspects nous semblent particulièrement importants à retenir : c'est premièrement le fait que la cortisone détermine d'abord une chute considérable des acides gras totaux estérifiés du plasma, chute au cours de laquelle disparaît complètement la « vague » d'hyperlipémie due aux conversions, bien que les animaux s'alimentent exactement au même rythme

que d'ordinaire. Le second fait remarquable est que la remontée en flèche des lipides sanguins, les portant très au-delà de leurs valeurs témoins, s'effectue alors que les animaux ne reçoivent plus de cortisone, et juste dans les premières heures qui suivent le début du repas journalier. Ces faits ne nous semblent explicables que si l'action propre de la cortisone est de diminuer le taux des lipides sanguins et que si l'organisme y réagit en mettant en œuvre un facteur antagoniste ayant pour effet de mobiliser les lipides de réserve, action qui apparaît sans contrainte lorsque cessent les injections de cortisone. Comme cette énorme augmentation de la lipémie débute justement dans les heures qui suivent le début du repas quotidien, il doit exister une liaison de ces phénomènes de mobilisation avec quelque modification de l'organisme due à l'acte alimentaire.

Rien de semblable n'existe en ce qui concerne le glucose sanguin puisque celui-ci commence à s'élever dès la première injection de cortisone et poursuit son ascension par paliers à chaque nouvelle injection.

Une seconde série d'expériences où nous avons donné pendant trois jours des quantités de cortisone allant de 5 à 11 mg/kg, puis pendant quatre jours des quantités 10 fois plus faibles, apporte confirmation des hypothèses précédentes : nous retrouvons en effet les trois premiers jours les chutes de lipémie que nous venons de voir et ce n'est que quand nous réduisons au 1/10e de leur valeur primitive les quantités de cortisone injectées que nous voyons se relever rapidement et considérablement la lipémie. Le phénomène s'amplifie les jours suivants et il devient éclatant que la lipémie des femelles s'élève beaucoup plus haut que celle des mâles puisque après 7 jours de cortisone, celle des femelles peut être décuplée et celle des mâles quadruplée. Nous confirmons les résultats de nos prédécesseurs : l'augmentation de la lipémie est alors essentiellement due à la montée considérable des triglycérides du plasma, les autres constituants, esters de cholestérol et phospholipides n'accusant que de beaucoup plus faibles augmentations.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) A. Kaplan, S. Jacques et M. Gant, *Amer. J. Physiol.*, 191, 1957, p. 8.

(2) C. I. Wang, L. E. Schaefer et D. Adlersberg, *End.*, 56, 1955, p. 628.

(3) J. Houget et G. Boutou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.

(4) Remarquons que dans cette série pas plus que dans celle dont il sera parlé plus loin, nous n'avons constaté aucune liaison entre la dose de cortisone injectée (0,5 à 11 mg/kg) et les effets observés.

(5) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2848.

(6) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 200.

(*Institut de Biologie physicochimique*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

HISTOCHIMIE. — *Sur la présence d'un pigment fluorescent de type porphyrinique dans la glande de Harder de* Meriones Crassus *Sundevall, de* M. Shawi *Duvernoy, de* M. Vinogradovi *Heptner et de* Gerbillus pyramidum *Geoffroy.* (*Rongeurs*, Gerbillidæ.) Note de Mlle **Lucie Arvy** et M. **Baldassare de Lerma**, présentée par M. Maurice Fontaine.

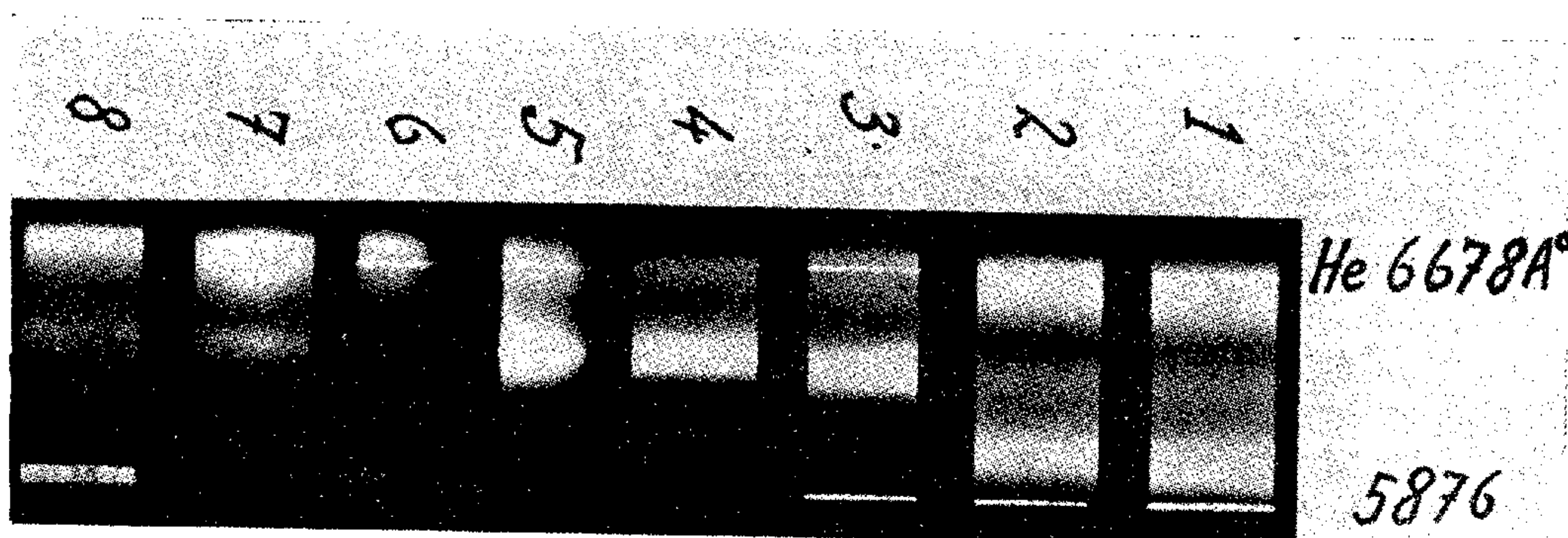
Caractérisation des pigments hardériens de quatre *Gerbillidæ* par leurs spectres d'émission de fluorescence.

Jusqu'à l'observation récente de l'un de nous (Arvy, 1954, inédit), nous admettions, avec les classiques, que la présence dans la glande de Harder d'un pigment de type porphyrinique était caractéristique des Rongeurs appartenant au genre *Mus* (*Mus decumanus* Pall., *M. musculus* Pall., *M. rattus* L.), qu'ils soient albinos ou pie, ce pigment étant absent chez la Grenouille, la Tortue, la Pie, la Poule, le Cobaye, le Lapin [Derrien et Turchini (1)].

En fait, l'examen systématique en lumière ultraviolette, des glandes de Harder de nombreux Mammifères a permis à l'un de nous de constater que certains Gerbillidés, tels ceux appartenant aux genres *Meriones* et *Gerbillus* (*Meriones crassus* Sundevall, *M. shawi* Duvernoy, *M. Vinogradovi* Heptner et *Gerbillus pyramidum* Geoffroy), possèdent dans leur glande de Harder un pigment de ce type. La genèse de ce pigment évolue de manière analogue chez le Rat [Arvy, 1951, inédit et Rapin (2)] et chez les Mérions (Arvy, 1954, inédit et Abou-Harb, 1958, inédit); rare à la naissance, il devient particulièrement abondant dès que l'animal ouvre les yeux; dès l'âge de trois semaines les richesses apparentes en pigment porphyrinique des glandes de Harder des rats et des mérions dont nous disposions en 1954, étaient équivalentes à celles des animaux adultes.

Le pigment de la glande de Harder des *Meriones* et des *Gerbillus*, comme celui de la glande de Harder de *Rattus* est figuré; il apparaît finement granuleux dans l'épithélium de la glande et sous forme de flaques et d'amas dans la lumière des acini et des canaux excréteurs. Les caractères de solubilité du pigment des glandes de Harder des gerbillidés et des rats sont analogues. Exposées à un faisceau de rayons ultraviolets, les glandes de Harder des rats et des gerbillidés ne peuvent être distinguées les unes des autres, car elles ont la même fluorescence rouge-braise. Quand on examine les spectres de fluorescence ultraviolette des pigments hardériens, soit sur coupes à la congélation, soit sur écrasement de la glande, soit encore sur des extraits pyridiniques de la glande, on constate qu'ils rappellent plus ou moins celui d'une porphyrine. En effet, pour faciliter la caractérisation des pigments hardériens, nous avons comparé leurs spectres avec ceux d'une protoporphyrine pure fournie par la Maison Fluka; or, enre-

gistré sur plaques Ferrania, à l'aide du spectrographe mis au point par l'un de nous ([3]), le spectre de fluorescence du pigment hardérien en solution pyridinique consiste, chez le Rat, en une bande nette et très intense, dont l'axe correspond, à peu près, à la raie 6 678 Å de l'hélium, et en une deuxième bande, large, dont l'axe se situe vers 6 330-6 335 Å (*fig.* 4); c'est précisément, selon Dhéré ([4]), une bande dont l'axe se situe vers 6 342 Å (avec pour extrêmes 6 479 et 6 205 Å) qui caractérise le spectre de fluorescence de la protoporphyrine dans la pyridine. Pour la protoporphyrine de Fluka, nous avons trouvé la bande en question à peu près à 6 335 Å. De plus, dans HCl 2 N, les spectres de fluorescence de la protoporphyrine de Fluka et les extraits de la glande de Harder du Rat sont rigoureusement identiques (cf. *fig.* 1 et 2).



Comparaison des spectres de fluorescence : de protoporphyrine pure (1) et d'extrait de la glande de Harder de Rat (2) dans HCl 2 N; de protoporphyrine pure en solution pyridinique (3), du pigment hardérien du Rat, en solution pyridinique (4) et sur coupes à la congélation vues au microscope (5), avec les pigments hardériens, sur coupes à la congélation de glande de Harder, de *Meriones crassus* (6), de *M. shawi* (7) et de *Gerbillus pyramidum* (8).

Quand on étudie sur coupes à la congélation la fluorescence des glandes de Harder de *Gerbillus pyramidum* (*fig.* 8), on trouve, encore bien visible, quoique un peu affaiblie, la bande de 6 330 Å, tandis que pour les mérions (*Meriones crassus* et *M. shawi*) la bande en question est très faible (cf. *fig.* 6, 7 et 8); il s'agit ici, évidemment, d'un effet d'autoabsorption [de Lerma ([5])] par le tissu hardérien, de la lumière de fluorescence émise par le pigment porphyrinique.

En définitive, les spectres de fluorescence des pigments hardériens que nous avons analysés sont du type protoporphyrinique (cf. *fig.* 1-3 avec *fig.* 2, 4, 5, 6, 7, 8).

Il n'est pas sans intérêt de noter qu'il existe de légères différences entre les spectres de fluorescence des gerbillidés d'espèces différentes (*Meriones crassus* et *M. shawi*; cf. *fig.* 6 et 7); il n'est pas invraisemblable d'envisager que les caractéristiques des spectres de fluorescence des pigments

hardériens pourraient apporter aux systématiciens des arguments valables pour la distinction parfois difficile, [6] [7] des diverses espèces de *Gerbillidæ*.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 637.
(2) *Bull. Soc. zool. Fr.*, 77, 1952, p. 239.
(3) DE LERMA, *Die Anwendung von Fluoreszenzlicht in der Histochemie*, in *Hand. der Histochemie*, Fischer, Stuttgart, 1958, 159 pages, 36 figures.
(4) *La fluorescence en Biochimie*, Presses Universitaires de France, Paris, 1937, 318 pages, 27 planches hors texte.
(5) *Riv. Istochim. norm. patol.*, 5, 1954, p. 371-427.
(6) F. PETTER, *Mammalia*, 17, 1953, p. 281-294; 19, 1955, p. 391-398; 21, 1957, p. 111-120 et 241-257.
(7) A. ZAHAVI et J. WAHRMAN, *Mammalia* 21, 1957, p. 341-380.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., à Jouy-en-Josas, France* et *Institut de Biologie générale de Naples, Italie.*)

BIOLOGIE. — *Comparaison des relations vasculaires hypothalamo-hypophysaires chez quelques espèces de Téléostéens.* Note de M. **Ernest Follenius**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Étude comparée de la vascularisation artérielle de l'hypophyse chez certaines espèces de Téléostéens Cypriniformes, Cyprinodontiformes et Perciformes : origine et rapports avec l'hypothalamus.

Les travaux de Green [1], Legait [2], Da Lage [3], Follenius [4] ont conclu à l'absence d'un système porte dans la vascularisation hypophysaire chez certains Téléostéens. Dudok de Wit et Brettschneider [5] avaient cependant décrit l'existence d'un réseau capillaire au niveau de la tige hypophysaire chez *Rhodeus amarus*. Ces conclusions contradictoires mettent en évidence une grande variabilité des rapports entre la vascularisation hypophysaire et l'hypothalamus selon l'espèce considérée. Cela nous incite à reprendre l'étude anatomique détaillée de la vascularisation artérielle de l'hypophyse des Téléostéens afin de préciser son origine et ses rapports avec l'hypothalamus.

Les espèces étudiées appartiennent à trois ordres différents :

Cypriniformes [6] : Cyprinidæ : *Rhodeus amarus* L.; *Leusciscus rutilus* L.; *Carassius vulgaris* N.; Siluridæ : *Ameiurus nebulosus* Raf.

Cyprinodontiformes : *Panchax lineatus; Xiphophorus helleri* H.; *Mollienisia sphenops* C. V.; *Lebistes reticulatus* R.

Perciformes : Percidæ : *Perca fluviatilis* L.

La technique d'étude est exposée dans notre précédent travail [4].

Chez les Cypriniformes, les rapports entre le système artériel de l'hypophyse et la base du diencéphale sont à quelques détails près identiques pour toutes les espèces considérées. Notre description correspond à la disposition rencontrée chez *Rhodeus amarus*. L'origine et le trajet de l'artère hypophysaire que nous avons pu déterminer ne correspondent pas à ceux indiqués par Dudok de Wit et Brettschneider [5]. En fait, le sang arrive à l'hypophyse par une artère hypothalamique médiane unique, qui assure à la fois l'irrigation d'une grande partie de l'hypothalamus et de l'hypophyse. Elle prend son départ en avant du chiasma à partir du point de jonction des rameaux communicants des artères cérébrales antérieures. Elle passe ventralement sous le chiasma et donne naissance à une forte branche qui pénètre verticalement dans le diencéphale, immédiatement en arrière du croisement des nerfs optiques. Par analogie avec les artères proencéphalique et mésencéphalique centrales définies par Krzanowska [7] on peut donner le nom d'artère centrale du diencéphale à cette branche. L'artère hypophysaire, formée par la partie terminale de l'artère hypothalamique médiane, est accolée à la base du diencéphale sur tout son trajet. Au niveau de la tige, elle se résoud en six à huit capillaires très fins

qui tissent un réseau superficiel. De là partent les capillaires qui s'insèrent dans la tige pour former le réseau vasculaire de l'hypophyse. Deux capillaires collectent une partie du sang ayant parcouru le système capillaire et l'acheminent vers les veines drainant les lobes inférieurs.

L'existence d'un réseau capillaire autour de la base de l'infundibulum et autour de la tige mérite d'être spécialement considérée. Dudok de Wit et Brettschneider [5] n'ont pas donné une interprétation très précise du rôle de ce système.

Sur les coupes transversales et frontales de spécimens injectés à l'encre de Chine et colorées à l'aldéhyde fuchsine, on constate :

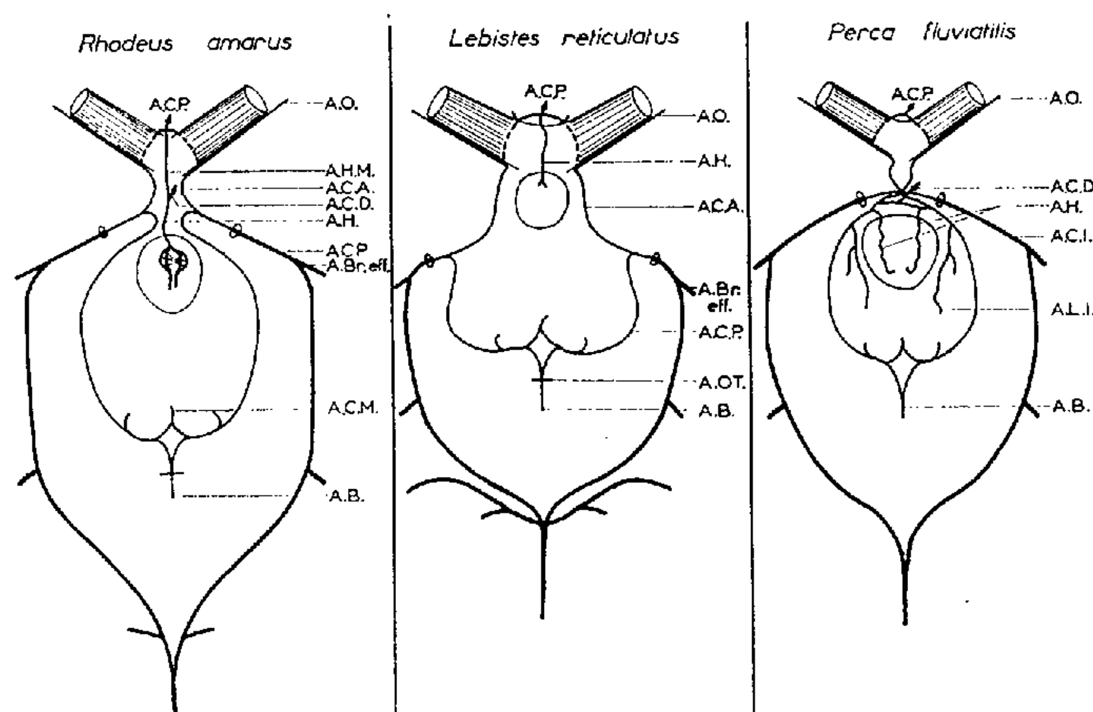


Fig. 1.

Schéma comparatif de la vascularisation artérielle dans la région hypophysaire chez trois Téléostéens. Les vaisseaux sont supposés projetés sur un plan horizontal situé au niveau de la base de l'encéphale.

A. Br. eff., artère branchiale efférente; A. B., artère basilaire; A. C. A., artère cérébrale antérieure; A. C. I., carotide interne; A. C. D., artère centrale du diencéphale; A. H., artère hypophysaire; A. H. M., artère hypothalamique médiane; A. C. M., artère centrale du mésencéphale; A. L. I., artère du lobe inférieur; A. O., artère optique; A. OT., artère otique; A. C. P., artère centrale du proencéphale.

— que le réseau capillaire reste toujours superficiel; il ne se forme pas d'anses capillaires pénétrant en profondeur dans le plancher de l'infundibulum ou dans la tige;

— que le plancher du diencéphale ne présente pas de différenciation anatomique ou histologique spéciale dans cette région.

On remarque cependant que les fibres neurosécrétoires allant vers l'hypophyse sont groupées par faisceaux situés au-dessus des différents capillaires du réseau. Cette relation de proximité est très nette et en tout cas tout à fait comparable à celle décrite chez les Sélaciens par Mellinger [8].

Il est assez difficile d'interpréter cette disposition en ne tenant compte que des arguments anatomiques et histologiques. L'ensemble n'est que peu différencié; il pourrait tout au plus représenter un rudiment de système porte.

Chez les Cyprinodontiformes ([4]) l'hypophyse est alimentée par une artère n'irriguant que cet organe. Elle mérite le nom d'artère hypophysaire dès son point de départ, situé sur le cercle de Willis. Son point d'origine et son trajet sont sensiblement identiques à ceux décrits pour l'artère hypothalamique médiane et l'artère hypophysaire chez *Rhodeus amarus*. Elle pénètre directement dans l'hypophyse sans entrer en contact avec la tige. Chez ces espèces l'absence de système porte est évidente.

Chez Perca fl. le système circulatoire artériel diffère sensiblement de ceux étudiés précédemment. Le cercle céphalique est fermé à l'avant. Les deux carotides internes fusionnent sur leur trajet à travers le myodome.

La vascularisation artérielle de l'hypothalamus et de l'hypophyse s'en trouve modifiée. L'hypothalamus est irrigué par une artère centrale du diencéphale formée par la fusion de deux artérioles qui dérivent des deux artères cérébrales postérieures. L'hypophyse reçoit son sang par deux artérioles issues symétriquement des deux cérébrales postérieures. Leur point d'origine se situe après celui des artérioles de l'artère centrale du diencéphale. Sur certains échantillons le point d'origine des deux systèmes peut être commun d'un côté. Les deux artères hypophysaires n'entrent pas en contact avec l'hypothalamus. Elles s'appliquent directement sur la face dorsale de l'hypophyse. Il n'y a pas de circulation porte chez la Perche.

L'étude comparative de la vascularisation artérielle hypophysaire mériterait d'être élargie aux autres ordres de Téléostéens, en vue de situer plus exactement le degré de spécialisation ou d'évolution de chaque type de disposition. Les espèces déjà étudiées nous permettent de mettre en évidence une certaine constance des rapports entre la circulation artérielle de l'hypophyse et l'hypothalamus à l'intérieur des deux ordres des Cypriniformes et des Cyprinodontiformes. Du point de vue anatomique on peut noter que chez les poissons à cercle céphalique ouvert, l'irrigation hypophysaire se fait par une artère dérivant des artères cérébrales antérieures. Chez la Perche, par contre, le cercle céphalique est fermé et l'irrigation de l'hypophyse est assurée grâce à des artérioles dérivant des artères cérébrales postérieures.

Parmi les ordres jusqu'ici examinés, un réseau capillaire susceptible de représenter un rudiment de système porte n'existe que chez les Cypriniformes.

(1) J. D. GREEN, *Amer. J. Anat.*, 88, 1951, p. 225-311.
(2) H. LEGAIT, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1958, p. 1940-1941.
(3) C. DA LAGE, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 47, 1958, p. 401-446.
(4) E. FOLLENIUS, *Ire Réunion Europ. Anat.*, Strasbourg, 1960.
(5) S. DUDOK DE WIT et BRETTSCHNEIDER, *in* L. H. BRETTSCHNEIDER et DE WIT, Amsterdam Elsevier Publ. Co, 1947.
(6) L. BERTIN, *in* P.-P. GRASSÉ, XIII, fasc. 3.
(7) H. KRZANOWSKA, *Folia morph.*, 4, 1954, p. 257-272.
(8) J. MELLINGER, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, n° 1, 1960, p. 123-139.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie Expérimentales, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Détermination chromatographique des variations quantitatives des principaux acides organiques de la feuille de vigne.* Note (*) de M. **Jacques Delmas**, Mlle **Nicole Poitou** et M. **Jean Bats**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le but d'apprécier l'influence de diverses conditions d'alimentation sur le cycle biochimique de la vigne, l'étude des acides organiques a été entreprise en 1959.

Au cours des recherches préliminaires, on a effectué la séparation des acides organiques. Ont été déterminés par chromatographie les taux des acides organiques les plus importants et leur variation en cours de végétation pour des cépages et des conditions de milieu donnés.

Les premiers résultats de cette étude sont exposés dans cette Note.

Technique. — La technique employée est celle de Bové-Raveux, mise au point par Mme Lesaint, MM. Roux et Jolivet : extraction des acides organiques à l'alcool à 96° bouillant, suivie d'une seconde extraction à l'alcool à 60°, puis d'une extraction aqueuse en présence de résine « Dowex 50 ».

Les extraits sont débarrassés des cations et acides aminés par passage sur « Permutite 50 ». Les acides organiques sont fixés sur « Amberlite IRA 400 », puis élués par du carbonate d'ammonium.

Ces acides sont alors séparés par chromatographie sur colonne de silice au moyen de six mélanges éluants butanol-chloroforme de polarité croissante. Une séparation sur Dowex doit être par ailleurs effectuée afin de préciser certains résultats.

Après titration l'identification des acides est vérifiée par cochromatographie sur papier.

Le prélèvement est constitué par la seconde feuille normale des rameaux fructifères.

Résultats. — Les déterminations ont été faites, d'une part sur Baco 22 A, d'autre part sur Merlot.

Dans les deux cas et à tous les stades phénologiques, on note la prédominance des trois acides tartrique, malique et oxalique qui représentent 90 à 95 % de l'acidité organique totale, conformément aux résultats obtenus par divers auteurs (Amerine, Genevois, Stafford).

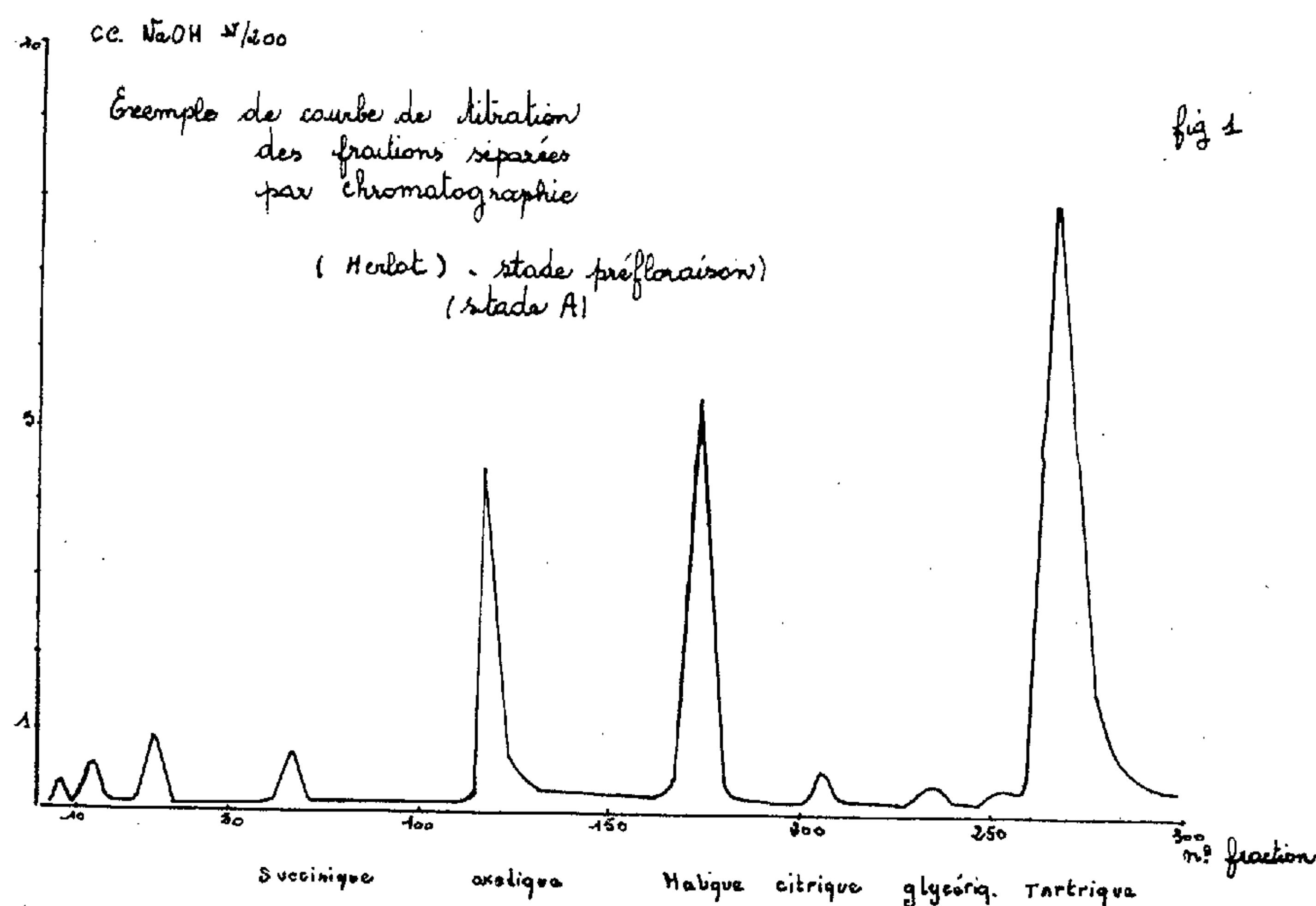
La figure 1 donne un exemple d'une séparation chromatographique sur silice.

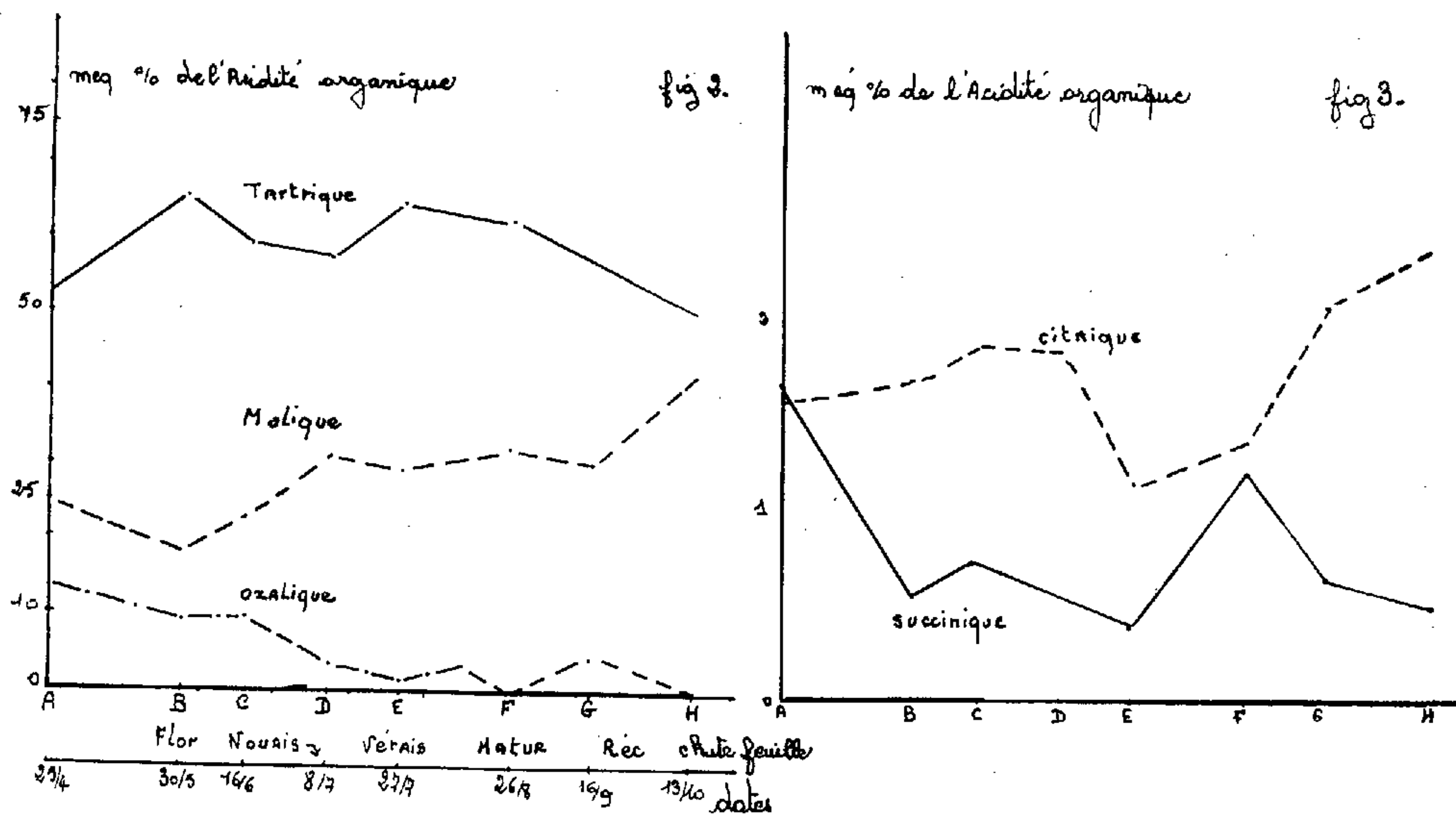
Sens général des variations observées en cours de végétation (Merlot). — 1° *Acidité totale et acidité organique.* — On observe une élévation de ces deux indices d'avril (très jeunes feuilles) jusqu'en juillet (début de véraison). Il faut signaler que des variations très grandes sont notées pendant cette période suivant les conditions du milieu et les cépages.

Une chute plus ou moins prononcée suivie d'une légère remontée est observée avant la récolte, après quoi les taux d'acidité chutent rapidement.

Il est à noter que la détermination de l'acide tartrique seul peut rendre compte de l'évolution générale de l'acidité organique totale.

2° *Acides principaux*. — Les résultats étant exprimés par rapport à l'acidité organique, on observe, pour le cépage considéré et dans des





conditions de milieu déterminées, une évolution inverse de l'acide tartrique et de l'acide malique et une chute du taux de l'acide oxalique jusqu'à la maturation des raisins avec une accumulation ultérieure jusqu'à la récolte (*fig.* 2).

3° *Autres acides*. — La chromatographie révèle notamment la présence d'acides fumarique, succinique, glycérique, citrique dont les taux toujours

très faibles varient dans des proportions relatives très grandes d'un stade à l'autre.

L'acide citrique et l'acide succinique présentent des évolutions différentes, le premier tendant à se maintenir dans les tissus à un taux légèrement croissant, le taux du second s'abaissant rapidement dès la floraison, pour se maintenir à un certain niveau moyen jusqu'en fin de végétation. Des accidents notables dont la reproductibilité reste à vérifier semblent marquer la période véraison-maturation (*fig.* 3).

Conclusion. — Cette étude préliminaire permet de confirmer la méthode de dosage des acides organiques par chromatographie sur colonne et cochromatographie sur papier.

Elle confirme l'importance relative des différents acides organiques présents dans la feuille de vigne et donne quelques précisions sur l'évolution de ces produits en cours de végétation.

L'étude est poursuivie dans l'optique de la recherche de l'influence des conditions d'alimentation.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) Bové-Raveux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957; Centre Recherche I. F. A. C., Paris.

(2) Lesaint et Roux, *Ann. Physiol. Végét.*, 1959, p. 83-92.

(3) Amerine, *Proc. Amer. Hort. Sc.*, 1940-1942.

(4) Genevois et coll., *Congrès International de Botanique*, Paris, 1954.

(5) Stafford, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 194-199.

(6) Delmas et Poitou, *C. R. Travaux Station Agronomie*, 1959 et 1960.

(7) G. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3481 et 3606.

(8) Delmas, Poitou et Levadou, 33e *Congrès International de Chimie Industrielle*, Bordeaux, septembre-octobre 1961.

(*I. N. R. A., Station d'Agronomie, Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

La séance est levée à 15 h 17 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 AOÛT 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la 3e **CARIBBEAN GEOLOGICAL CONFERENCE**, qui se tiendra à la Jamaïque, du 2 au 11 avril 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ANDRÉ GOUGENHEIM** fait hommage à l'Académie d'un fascicule intitulé : *Maurice de Broglie* (Éloge prononcé lors de sa réception à l'Académie de Marine, le 27 janvier 1961).

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Année géophysique internationale. *Mesures des Parasites atmosphériques d'Électricité atmosphérique et de Radioactivité de l'air à Murchison Bay (Spitzberg), Payerne et Zurich*, par MM. JEAN LUGEON, ANDRÉ JUNOD, PIERRE WASSERFALLEN et JEAN RIEKER.

2° *Les nouveaux centres ruraux en Algérie*, par JACQUES BUGNICOURT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Action de l'Amanite phalloïde sur l'oxydation du palmitate*-1-^{14}C *par les globules rouges.* Note de M. **Léon Binet** et Mlle **Michèle Leblanc.**

Des recherches entreprises sur les effets de l'Amanite phalloïde chez l'animal intoxiqué nous ont montré les nombreuses perturbations apportées dans le métabolisme des glucides ([1]) et, plus récemment, dans le métabolisme des lipides ([2]). L'augmentation de différents composés lipidiques, aussi bien dans le sang ([3]) que dans le foie ([4]), les reins, les poumons, le muscle des lapins empoisonnés, serait due, selon nous, à une accumulation passive des lipides, provoquée par une diminution de l'utilisation tissulaire des acides gras ([5]).

Reprenant l'hypothèse de N. Cova et coll. ([6]), selon laquelle la toxicité du poison phalloïdien se manifesterait en bloquant un système enzymatique déterminé nécessaire à la vie de la cellule, il nous a paru intéressant de rechercher l'action de ce poison au niveau même de mécanismes enzymatiques. Une récente publication ([7]) ayant mis en évidence l'existence, dans les globules rouges, d'un système enzymatique capable d'oxyder le palmitate-1-^{14}C, nous avons étudié l'influence d'une alcoolature d'Amanite phalloïde sur l'oxydation de cet acide gras par les globules rouges de rat *in vitro.*

Nous avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales ([7]), à savoir : des rats mâles, adultes, de 200 à 400 g, ont été tués par décapitation. Le sang a été recueilli dans 15 à 20 fois son volume de solution de Tyrode modifiée (NaCl, 0,137 M; KCl, 0,004 M; Na_2HPO_4 tamponné à pH 7,38, 0,01 M). Les globules rouges ont été lavés plusieurs fois dans la solution tamponnée à pH 7,38 et centrifugés.

L'acide palmitique-1-^{14}C (activité spécifique : 3 mC/mmol) a été conservé en solution benzénique. Une quantité déterminée était prélevée à chaque expérience, évaporée, puis neutralisée par un léger excès de solution de potasse 0,01 M selon la méthode déjà citée ([7]).

L'incubation des globules rouges avec le palmitate, que ce soit en présence ou non d'alcoolature d'Amanite phalloïde, était effectuée dans le compartiment extérieur d'unités de Conway, dans lequel on ajoutait :

1° 0,5 à 2 ml d'une suspension de globules rouges à 8 %, ce qui donnait une concentration finale en globules rouges de 1 à 4 %;

2° 0,25 à 1,25 ml de dilutions à 10 % et à 1 % d'alcoolature d'Amanite phalloïde dans la solution de Tyrode modifiée;

3° 1 ml d'une solution de palmitate-1-^{14}C 0,0664 mM dans la solution de Tyrode modifiée;

4° une quantité suffisante de solution de Tyrode modifiée pour ajuster le volume final à 4 ml.

L'alcoolature d'Amanite phalloïde (préparée en faisant macérer pendant un mois des chapeaux et des pieds de champignons dans un poids égal d'alcool à 95°) pouvant, par la présence même de l'alcool, avoir une action sur l'oxydation du palmitate-1-^{14}C par les globules rouges, nous avons voulu vérifier l'effet possible de cet alcool en remplaçant l'alcoolature de poison phalloïdien par une dilution d'alcool de même degré.

A cette fin, nous avons utilisé la solution suivante : 0,5 ml d'une dilution d'alcool dans la solution de Tyrode modifiée, de même degré alcoolique que la dilution d'alcoolature d'Amanite phalloïde à 10 %.

Le compartiment central des unités de Conway recevait une coupelle en matière plastique contenant 1 ml d'une solution de potasse à 10 %, destinée à absorber le $^{14}CO_2$ provenant de l'oxydation du palmitate-1-^{14}C. Toutes les 2 h, les coupelles étaient remplacées. Le $^{14}CO_2$, dégagé pendant chaque période d'incubation de 2 h et absorbé par la potasse, était précipité par un excès de chlorure de baryum 1 M. Les mesures de radioactivité du $Ba^{14}CO_3$ recueilli ont été effectuées, avec une prédétermination de temps de 5 mn, au moyen d'un ensemble de comptage comprenant une alimentation à très haute tension, type APNS, et une échelle de comptage, type NUD 3P, fonctionnant avec un compteur Geiger-Müller, type 13 A 7, de chez L. C. T. [8].

TABLEAU I.

Radioactivité du $^{14}CO_2$ dégagé exprimé (en coups/mn).

Temps (en h).	Globules rouges 1 %. a. Témoin.	Globules rouges 1 %. b. Alcoolature phalloïdienne 0,312 %.	Globules rouges 2 %. a. Témoin.	Globules rouges 2 %. b. Alcoolature phalloïdienne 0,625 %.	Globules rouges 4 %. a. Témoin.	Globules rouges 4 %. b. Alcoolature phalloïdienne 1,25 %.	Globules rouges 4 %. c. Dilution d'alcool de même degré alcoolique que b.
0-2.........	30,7	Nulle	62,6	Nulle	113,5	Nulle	74,8
2-4.........	53,2	»	93,4	»	157,1	»	98,3
4-6.........	26,0	»	53,8	»	97,4	»	77,5
6-8.........	13,8	»	31,5	»	61,0	»	45,2

a. Oxydation à 36°C du palmitate-1-^{14}C (concentration 0,0166 mM) par des quantités croissantes de globules rouges.
b. Inhibition de cette oxydation par l'alcoolature d'Amanite phalloïde.
c. Action de l'alcool contenu dans l'alcoolature phalloïdienne à 1,25 %.

Chaque expérience comportait un essai à blanc — constitué par 1 ml de palmitate-1-^{14}C 0,0664 mM + 3 ml de solution de Tyrode modifiée — dont l'activité, exprimée en coups par minute, de l'ordre de 12 à 18, était soustraite de la valeur obtenue lors de chaque mesure.

La seule différence présentée par les deux modes opératoires réside dans le choix de la température d'incubation. Avec J. Hrachovec et M. Rockstein [7], nous avions opéré à la température du laboratoire, alors que, dans ces expériences, l'incubation a eu lieu à l'étuve à 36°C. De plus, les unités de Conway étaient disposées sur un plateau animé d'un mouvement oscillatoire de faible amplitude, afin d'éviter le dépôt des globules rouges.

Avec J. Hrachovec et M. Rockstein [8], nous avions montré que l'oxydation du palmitate-1-^{14}C est proportionnelle à la concentration des globules rouges et varie pendant les différentes périodes d'incubation; ainsi, l'oxydation durant la deuxième période (2-4 h) augmente d'environ 50 % par rapport à celle de la première période (0-2 h); puis, elle diminue pendant la troisième période (4-6 h) et devient encore plus faible à la quatrième période (6-8 h). Nous avons retrouvé ces mêmes résultats

et nous avons recherché l'action de l'alcoolature d'Amanite phalloïde sur cette oxydation du palmitate-1-^{14}C par les globules rouges de rat *in vitro*. L'addition de poison phalloïdien inhibe cette réaction. Nous avons alors voulu déterminer la plus faible quantité d'alcoolature capable de supprimer totalement l'oxydation du palmitate (tableau I). Pour une concentration en globules rouges de 4 %, nous avons dû ajouter, dans les unités de Conway, 0,5 ml d'une dilution d'alcoolature phalloïdienne à 10 %, soit 1,25 % d'alcoolature; avec les globules rouges à 2 %, une quantité deux fois plus faible d'alcoolature a produit le même effet inhibiteur, etc. La quantité de poison phalloïdien capable d'empêcher l'oxydation du palmitate-1-^{14}C par les globules rouges est donc proportionnelle à leur concentration.

La partie *c* du tableau I met en évidence l'effet dû à la présence de l'alcool dans l'alcoolature phalloïdienne sur l'oxydation du palmitate-1-^{14}C par les globules rouges. Nous avons utilisé, pour une même concentration de globules rouges, une dilution d'alcool de même degré alcoolique que la dilution d'alcoolature d'Amanite phalloïde assurant une inhibition complète de cette réaction. Les résultats montrent que l'alcool, ajouté dans les mêmes proportions que l'alcoolature, diminue seulement d'un tiers environ la quantité de $^{14}CO_2$ dégagé pendant les différentes périodes d'incubation. La preuve paraît donc apportée du rôle inhibiteur de l'Amanite phalloïde dans ce mécanisme enzymatique.

TABLEAU II.

Action de quantités décroissantes d'alcoolature d'Amanite phalloïde sur l'oxydation à 36°C *du palmitate*-1-^{14}C (*concentration* 0,0166 mM) *par des globules rouges à* 4 %.

Temps (en h).	Radioactivité du $^{14}CO_2$ dégagé exprimé (en coups/mn). Témoin.	Alcoolature d'Amanite phalloïde. 1,25 %.	0,625 %.	0,25 %.	0,125 %.	0,0625 %.
0-2...........	113,5	Nulle	13,6	23,8	51,2	72,0
2-4...........	157,1	»	21,4	38,0	68,2	100,8
4-6...........	97,4	»	16,2	26,0	40,3	70,6
6-8...........	61,0	»	12,0	23,2	34,8	40,2

Le tableau II indique l'effet de l'alcoolature d'Amanite phalloïde à des concentrations inférieures à 1,25 % sur l'oxydation *in vitro* du palmitate-1-^{14}C 0,0166 mM par les globules rouges de rat à 4 %. L'oxydation est inversement proportionnelle à la quantité d'alcoolature ajoutée.

Ces résultats mettent en évidence l'action inhibitrice de l'Amanite phalloïde sur le système enzymatique des globules rouges qui assure l'oxydation du palmitate-1-^{14}C. La diminution de l'utilisation tissulaire des acides gras, qui se traduit, au cours de l'intoxication phalloïdienne, par une accumulation passive des lipides dans le plasma, le foie et les autres tissus, pourrait avoir son origine dans un blocage des ferments

oxydoréducteurs. B. Hess ([9]) a observé *in vitro* une inhibition par la phalloïdine de la phosphorylation liée au dernier stade de la chaîne respiratoire (réaction acide ascorbique-cytochrome C-oxygène). L'étude du comportement des enzymes du foie dans l'empoisonnement animal par la phalloïdine a montré, 60 mn après l'injection de toxine, une nette diminution des activités de la β-cétoacylthiolase et de la transaminase ([10]). D'autres auteurs attribuent les troubles qui débutent au stade précoce de l'empoisonnement phalloïdien, à l'inhibition d'importantes enzymes du métabolisme des glucides, des lipides et des protéines ([11]).

De cette étude, nous croyons pouvoir retenir le rôle inhibiteur joué par l'Amanite phalloïde au niveau de systèmes enzymatiques déterminés, et nous pensons que cette action pourrait expliquer en partie les nombreuses perturbations apportées par le poison phalloïdien dans les différents métabolismes.

([1]) L. Binet et J. Marek, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1219; *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 13; L. Binet, R. Fabre et M. Marquis, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 376.

([2]) L. Binet et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 279; M. Leblanc, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Paris, 1952; L. Binet, M. Marquis et D. Quivy, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1461.

([3]) L. Binet, M. Leblanc et J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 467.

([4]) L. Binet, J. Hrachovec et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 692.

([5]) L. Binet, J. Hrachovec et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 339.

([6]) N. Cova, E. Polli et G. Ratti, *Lo Sperimentale*, 99, fasc. 9-10, 1949, p. 391.

([7]) J. Hrachovec, M. Leblanc et M. Rockstein, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1961 (sous presse).

([8]) Le Révérend Père J. Moretti nous a apporté une précieuse collaboration.

([9]) B. Hess, *Biochem. Z.*, 328, 1956, p. 325.

([10]) F. Matschinsky, *Thèse*, Université de Munich, 1959.

([11]) T. Wieland et O. Wieland, *Pharm. Rev.*, 11, n° 1, 1959, p. 87.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Sur une propriété sommatoire des polynomes de Lommel.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, transmise par M. Joseph Pérès.

On est amené dans la théorie des fonctions de Bessel à considérer les quantités $R_{m,\nu}(z)$, polynomes de degré m à la fois par rapport à $1/z$ et à ν et définis par la relation fondamentale [1]

$$J_{\nu+m}(z) = J_\nu(z)\,R_{m,\nu}(z) - J_{\nu-1}(z)\,R_{m-1,\nu+1}(z). \tag{1}$$

Nous considérons ici ν comme la variable (et l'appelons x). Soit alors $P_m(x)$ le polynome $R_{m,\nu}(z)$, où z sera considéré comme constant et appelé b; $P_m(x)$ satisfait à la relation [2]

$$P_{m+1}(x) + P_{m-1}(x) = \frac{2}{b}(x+m)\,P_m(x). \tag{2}$$

D'après le théorème de Favard, les $P_m(x)$ sont des polynomes orthogonaux sur l'axe réel R avec un poids qui, à notre connaissance, n'a jamais été explicité, mais qu'on peut chercher à déterminer par la méthode de Meixner [3]. L'objet de la présente Note est de faire remarquer que, dans le développement d'une fonction $f(x)$ en série de $P_m(x)$, on peut former *exactement*, par une règle très simple, les noyaux de toutes les moyennes de Césaro, d'ordre entier. On s'appuie pour cela sur des considérations développées dans une Note antérieure [4].

On sait que, si l'on a posé

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\,P_n(x),$$

et si $\alpha(x)$ est la fonction de poids, le coefficient a_n est tel que

$$f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} P_n(x)\,P_n(t)\,f(t)\,d\alpha(t) \tag{3}$$

et que la somme de Fourier vaut, dans le cas actuel,

$$S_n = S_n^0 = \sum_{r=1}^{r=n-1} a_r P_r(x) = \int_R \frac{\Sigma_n^0(x,t)}{a(x-t)} f(t)\,d\alpha(t),$$

avec

$$P_n = P_n(x), \qquad \overline{P}_n = P_n(t), \qquad a = \frac{2}{b} \qquad \text{et} \qquad \Sigma_n^0 = P_n\overline{P}_{n-1} - \overline{P}_n P_{n-1}.$$

Avec des notations déjà employées, on a pour la moyenne (C, 1) :

$$\sigma_n^1 = \frac{1}{n}\int_R [Q_1(x, t) + Q_1(t, x)] f(t)\, d\alpha(t),$$

où

$$Q_1(x, t) = \frac{1}{a^2(x-t)(x-t+1)} [\Lambda_x \Sigma_n^0(x, t)]_{n=0}^{n=n},$$

Λ_x désignant l'opérateur qui substitue formellement $(1/a)P_{n+1}(x)$ à $P_n(x)$.

D'une façon générale, on a pour (C, k)

$$\sigma_n^k = \frac{1}{A_n^k}\int_R [Q_k(x, t) + Q_k(t, x)] f(t)\, d\alpha(t),$$

où

$$Q_k(x, t) = \frac{1}{a^{k+1}(x-t)(x-t+1)\dots(x-t+k)} [\Lambda_x^k \Sigma_n^0(x, t)]_{n=0}^{n=n},$$

Λ_x^k désignant l'opérateur Λ_x itéré k fois.

On peut remarquer que cette règle de calcul est valable déjà pour la détermination du noyau de Fourier. Il suffit de faire $k = 0$ et de prendre pour $Q_0(x, t)$ le noyau de l'intégrale donnant le coefficient et figurant dans la formule (3), c'est-à-dire $P_n(x)P_n(t)$; on obtient en transformant par $\Lambda_x + \Lambda_t$,

$$\sigma_n^0 = \int_R \frac{1}{a}\left[\frac{P_{n+1}\overline{P}_n}{x-t} + \frac{\overline{P}_{n+1}P_n}{t-x}\right] f(t)\, d\alpha(t),$$

c'est-à-dire la formule classique de Darboux-Christoffel.

On vérifie facilement, bien entendu, que, pour les expressions $Q_k(x, t)$ les pôles $x = t$, $x = t-1$, ..., $x = t-k$ ne sont qu'apparents. Il importe dans l'itération de l'opérateur de ne pas omettre les quantités correspondant aux valeurs de $\Lambda_x^k\Sigma_n^0$ prises pour $n = 0$, qui ne sont pas nulles en général, même si Σ_n^0 l'est lui-même, et qui fournissent des polynomes en n de degré k dans l'expression du noyau de σ_n^k.

Valeur asymptotique du noyau de la moyenne (C, k). — On peut appliquer les considérations précédentes au calcul asymptotique du noyau de σ_n^k pour n grand; il suffit de partir de la formule de Hürwitz ([5])

$$\lim_{m\to\infty}\left(\frac{z}{2}\right)^{\nu+m} \frac{R_{m,\nu+1}(z)}{\Gamma(m+t+1)} = J_\nu(z)$$

qui, avec les notations précédentes, permet d'écrire

$$P_m(x) \underset{m\to\infty}{\sim} \frac{1}{2}\left(\frac{2}{b}\right)^{m+x} \Gamma(m+x)\, J_x(b),$$

et donne pour la valeur asymptotique du noyau de σ_n^0,

$$a^{x+t+2m-2}\,\Gamma(m+x)\,\Gamma(m+t)\,J_x(b)\,J_t(b).$$

On vérifie aisément que cette valeur *demeure la même* pour les noyaux de toutes les moyennes (C, k).

Remarque sur le calcul des moyennes (C, k) *dans les développements de Fourier.* — Si, au lieu de partir de la relation (2) des polynomes de Lommel, on part de la relation plus générale

$$P^{\star}_{m+1}(x) + P^{\star}_{m-1}(x) = (Ax + Bm)\,P^{\star}_{m}(x),$$

la même méthode s'applique. Pour $B = 0$, $A = 2$, les $P^{\star}_{m}(x)$ précédents se réduisent alors aux polynomes de Tschebycheff T_m. Dans le calcul, l'expression $(x - t)(x - t - 1) \ldots$ est alors remplacée par $(x - t)^{k+1}$ et le numérateur du noyau de σ^k_n s'écrit sous la forme remarquable :

$$T_{n+k}\overline{T}_{n-1} - C^1_{k+1}\,T_{n+k-1}\overline{T}_n + \ldots + (-1)^h C^h_{k+1}\,T_{n+k-h}\overline{T}_{n+h-1} + \ldots + (-1)^{k+1}\,T_{n-1}\overline{T}_{n+k},$$

c'est-à-dire par la simple connaissance des coefficients du binome. On retrouve ainsi immédiatement tous les noyaux des moyennes C, k des développements de Fourier (à condition de faire attention au terme en $n = 0$ qui, précisément, est irrégulier dans ce cas.)

(*) Séance du 16 août 1961.
(1) *Cf.* WATSON, *Theory of Bessel Functions*, p. 298.
(2) *Ibid.*, p. 299.
(3) *Cf.* J. MEIXNER, *J. London Math. Soc.*, 9, 1934, p. 6-13.
(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2937.
(5) *Cf.* WATSON, Ouvrage cité, p. 302.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'orientation de particules lamellaires mises en suspension dans un écoulement méridien.* Note de MM. **Joseph-Maurice Bourot** et **Jean-Jacques Moreau**, transmise par M. Henri Villat.

Les auteurs étudient comment évolue l'orientation d'une petite lamelle plane, mise en suspension dans un fluide incompressible en écoulement stationnaire, axisymétrique et méridien. L'exploitation numérique ou graphique des équations obtenues permet de déterminer les valeurs locales de la brillance d'un nuage de particules ou encore la richesse en lamelles visibles des différentes régions de l'écoulement.

L'étude théorique des rotations de très petites particules solides, mises en suspension dans un écoulement non uniforme, a été faite par l'un de nous [1]; les particules sont supposées assez petites pour que, dans l'hydrodynamique « microscopique » du phénomène de suspension, les effets d'inertie soient négligeables devant les effets de viscosité.

Il s'agit ici de *particules lamellaires*, considérées comme planes, infiniment minces; la loi de rotation prévue est alors la suivante : le plan de la lamelle évolue comme évoluerait, dans l'écoulement naturel, non perturbé par la particule (ou « écoulement macroscopique »), le plan tangent d'une surface fluide. Une telle surface peut être conçue comme surface de niveau d'un champ scalaire φ, transporté invariant par le fluide; le vecteur $\vec{g} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi$, calculé en l'élément P du fluide macroscopique, fournit, à chaque instant, la normale au dit plan tangent. Soit (λ, μ, ν) un repère cartésien orthonormé et $\vec{w}$ le champ des vitesses du fluide macroscopique par rapport à ce repère. De la nullité à tout instant de

$$\frac{d\varphi}{dt} = \partial_t\varphi + w_i\partial_i\varphi \qquad (i = \lambda, \mu, \nu),$$

on déduit la loi de variation du vecteur mobile $\vec{g}(\mathrm{P})$ relativement au repère (λ, μ, ν)

$$(1) \qquad \frac{dg_k}{dt} = -g_i\partial_k w_i \qquad (i, k = \lambda, \mu, \nu).$$

La présente Note est consacrée au cas où l'écoulement macroscopique est *incompressible, stationnaire relativement à un repère* Oxyz, *axisymétrique autour de* Oz *et méridien* : tel est, par exemple, l'écoulement, rotationnel ou non, d'un fluide incompressible quelconque, investissant un obstacle de révolution fixe, avec une vitesse à l'infini uniforme et constante $U\vec{z}$. On appelle $\vec{v}$ le champ des vitesses de cet écoulement par rapport à O*xyz*. Mais, pour écrire les équations (1), on utilise plutôt comme repère (λ, μ, ν) un repère mobile ayant son origine en l'élément P du fluide macroscopique

que visualise la particule en suspension; le vecteur unitaire $\vec{\lambda}$ est pris tangent à la courbe Λ, trajectoire de P relativement à $Oxyz$ (et ligne de courant de l'écoulement par rapport à ce repère); $\vec{\nu}$ est pris perpendiculaire au plan méridien POz (dans le sens des rotations positives autour de Oz); puis $\vec{\mu} = \vec{\nu} \times \vec{\lambda}$. On appelle r la distance de P à l'axe Oz, α l'angle $(\vec{z}, \vec{\lambda})$, R le rayon de courbure de Λ au point P, V la mesure algébrique de $\vec{v}(P)$ selon $\vec{\lambda}$, Ω la mesure algébrique selon $\vec{\nu}$ du vecteur tourbillon $1/2\ \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{v}(P)$. A partir de ces éléments s'expriment commodément les coefficients $\partial_k w_i$ des équations (1), lesquelles prennent la forme

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{dg_\lambda}{dt} = -\dfrac{1}{V}\dfrac{dV}{dt} g_\lambda, \\ \dfrac{dg_\mu}{dt} = 2\left(\Omega - \dfrac{V}{R}\right) g_\lambda + \left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dr}{dt} + \dfrac{1}{V}\dfrac{dV}{dt}\right) g_\mu, \\ \dfrac{dg_\nu}{dt} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{dr}{dt} g_\nu. \end{cases}$$

Deux positions successives P_1 et P_2 de P sur sa trajectoire Λ confèrent aux diverses grandeurs des valeurs que nous distinguons par les indices 1 et 2; éventuellement, P_1 ou P_2 peuvent être rejetées à l'infini amont ou à l'infini aval. L'intégration du système d'équations différentielles (2) aux trois fonctions inconnues $g_i(t)$ fournit l'expression des $g_i(t_2)$ comme fonctions linéaires des $g_k(t_1)$

$$(3)\qquad \begin{cases} g_\lambda(t_2) = \dfrac{V_1}{V_2} g_\lambda(t_1), \\ g_\mu(t_2) = 2 I r_1 V_1^2 g_\lambda(t_1) + g_\mu(t_1), \\ g_\nu(t_2) = \dfrac{r_1}{r_2} g_\nu(t_1), \end{cases}$$

I désigne l'intégrale curviligne, étendue à l'arc P_1P_2 de la trajectoire Λ

$$I = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{rV^2}\left(\frac{\Omega\, dr}{V \sin\alpha} - d\alpha\right).$$

Brillance d'un nuage de particules. — Si les particules en suspension sont assez nombreuses pour donner l'apparence d'un nuage, on peut, comme dans une de nos études précédentes [2], étudier les modulations de la brillance de ce nuage. Le champ reçoit un éclairage dirigé et seules renvoient notablement la lumière vers l'observateur ou l'appareil de prise de vues les particules (poudre d'aluminium) dont la normale est contenue dans un cône Γ, à peu près de révolution. Si la distribution directionnelle des particules est isotrope à l'infini amont, les équations (3) permettent de calculer cette distribution en toute région de l'écoulement. La quantité de particules ayant leurs normales dans le cône Γ détermine la brillance locale du nuage : on est conduit à l'estimation de l'angle solide d'un cône

du second ordre. Cette estimation, de même que la détermination de l'intégrale I, peuvent être conduites par des méthodes graphiques.

Les résultats de ce calcul restent significatifs lorsque les particules sont assez peu nombreuses, comme il arrive dans les expériences ordinaires de visualisation : à la notion de brillance du nuage se substitue celle de la probabilité pour qu'une lamelle ait sa normale à l'intérieur du cône Γ. Ainsi peut-on, par exemple, prévoir, pour chaque région de l'écoulement, sa richesse en particules visibles, richesse qui est l'un des facteurs de qualité des clichés de visualisation.

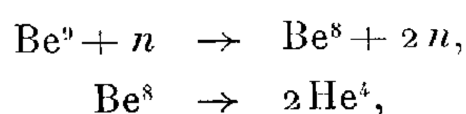
(1) J.-J. Moreau, *Congrès National de l'Aviation française*, Rapport n° 42/133, Paris, 1946.

(2) J.-M. Bourot et J.-J. Moreau, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1628; J.-M. Bourot, *Publ. Scient. Techn. Ministère de l'Air*, n° 226, 1949.

CHALEURS SPÉCIFIQUES. — *Contribution des mesures de chaleurs spécifiques de l'oxyde de béryllium irradié à l'étude de la coalescence de l'hélium.* Note (*) de MM. **Jean Aslanian**, **Roger Caillat**, **Marc Salesse** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

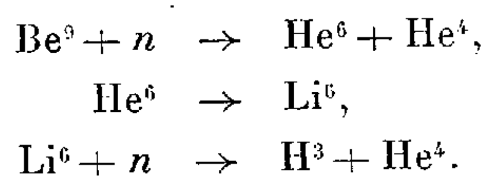
Au cours des recuits de BeO irradié aux neutrons, l'hélium se rassemble dans des cavités. Le point λ apparaît et la chaleur spécifique augmente.

L'irradiation aux neutrons de l'oxyde de béryllium donne lieu à la formation d'hélium par l'un ou l'autre des mécanismes suivants :



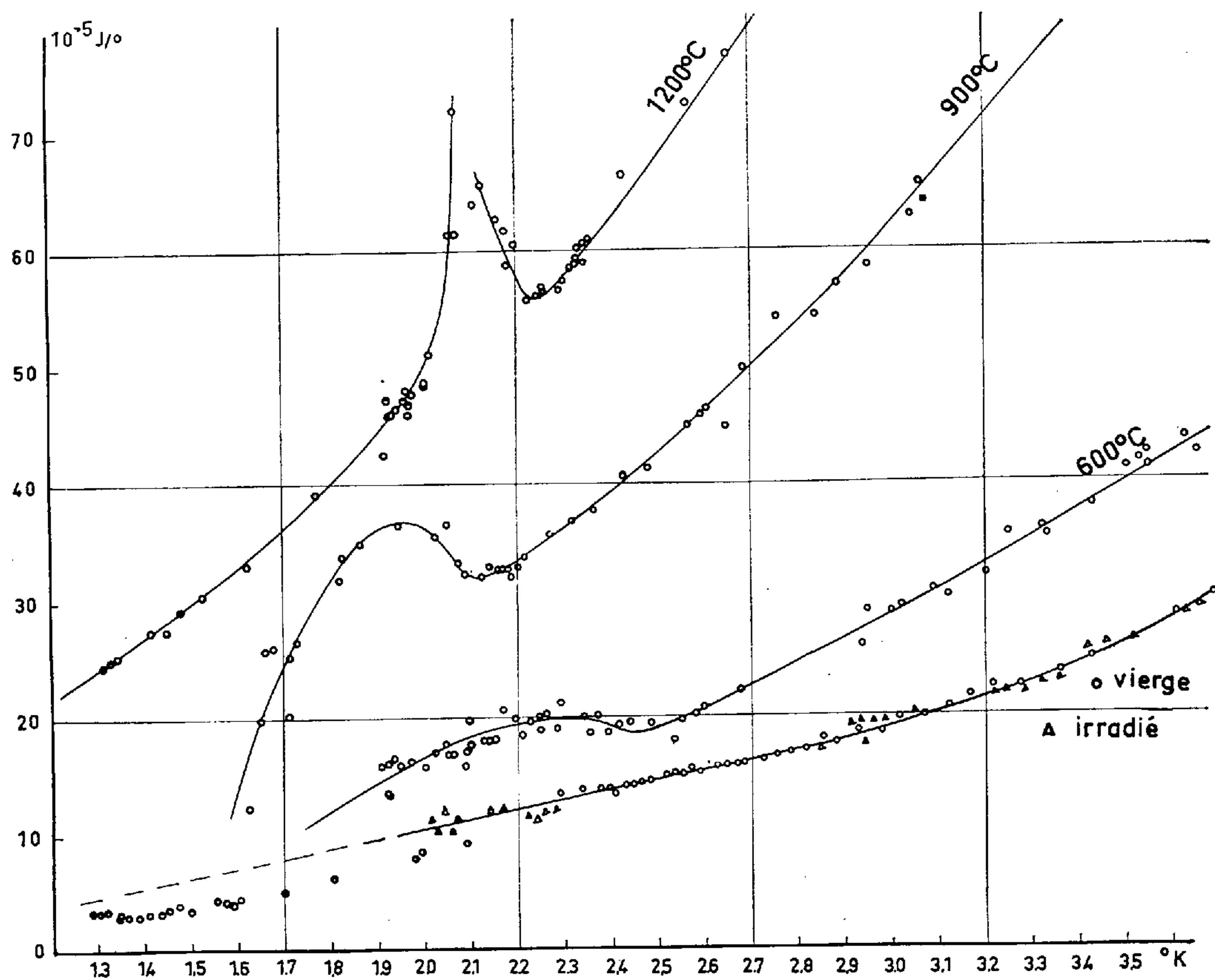
$$Be^9 + n \rightarrow Be^8 + 2n,$$
$$Be^8 \rightarrow 2He^4,$$

et



$$Be^9 + n \rightarrow He^6 + He^4,$$
$$He^6 \rightarrow Li^6,$$
$$Li^6 + n \rightarrow H^3 + He^4.$$

Des recuits à 1400°C font apparaître des bulles visibles au microscope électronique. Ce phénomène particulièrement important en raison de



l'usage possible de l'oxyde de béryllium comme modérateur dans les piles, a été étudié en particulier par MM. Frisby, Bisson et Caillat (1).

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de suivre la diffusion de l'hélium formé par une mesure de chaleurs spécifiques à très basses températures, s'assurer ainsi de la réalité de la coalescence d'atomes d'hélium et préciser les températures où elle devient appréciable. Une expérience antérieure due à Keesom et Seidel (2) et faite sur du silicium dopé au bore qui donnait également par irradiation aux neutrons des particules α, avait effectivement mis en évidence qu'après un temps de recuit suffisamment long, le point λ de l'hélium apparaissait sur la courbe de chaleur spécifique.

Nous avons donc procédé à une série d'expériences sur un oxyde de béryllium irradié à $2{,}2.10^{20}$ neutrons rapides par centimètre carré et seconde et recuit sous vide pendant des périodes de 24 h aux températures successives de 600, 900 et 1200°C.

La figure 1 indique les résultats obtenus. On remarquera l'imprécision des valeurs de C inférieures à 10^{-4} J/°. La figure montre que dès le recuit à 600°, une anomalie de chaleur spécifique apparaît vers 2°K; cette anomalie devient plus prononcée après le recuit à 900° et prend après le recuit à 1200° l'allure tout à fait caractéristique connue pour le point λ qui est bien au voisinage de 2°,14. L'évolution progressive de la légère bosse qui se manifeste après recuit à 600° jusqu'à devenir la discontinuité λ qui apparaît d'une manière nette lorsque la diffusion a été suffisamment prononcée, correspond à des étapes de l'accumulation d'hélium : passage du film non saturé aux propriétés de l'hélium pris en volumes macroscopiques (3).

Nous verrons dans une publication ultérieure comment on peut procéder à l'interprétation quantitative de ces résultats.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) Frisby, Bisson et Caillat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 672.

(2) Keesom et Seidel, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 422.

(3) H. P. R. Frederikse, *Physica*, 15, 1949, p. 860.

(*Laboratoire des Basses températures, C. N. R. S.,*
Université de Grenoble et *Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

ÉLECTRICITÉ THÉORIQUE. — *Sur une borne de la dérivée des fonctions d'impédance.* Note (*) de M. **Fazlollah M. Reza**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'impédance d'un dipôle linéaire passif est une fonction $Z(s)$ de fréquence complexe qui satisfait aux conditions suivantes :

a. $Z(s)$ est holomorphe pour $\operatorname{Re} \geqq 0$ excepté peut-être pour des pôles simples sur l'axe des quantités imaginaires.

b. $Z(s) = \overline{Z(\bar{s})}$
c. $\operatorname{Re} Z(s) \geqq 0$ pour $\operatorname{Re} s \geqq 0$.

Ces fonctions sont appelées fonctions positives réelles [1], [2]. L'objet de cette Note est d'énoncer un nouveau théorème déterminant une borne pour la dérivée de $Z(s)$.

Théorème. — *Pour toute fonction positive réelle, on a l'inégalité*

(1) $$|Z'(s)| \leqq \frac{Z(s) + Z(\bar{s})}{s + \bar{s}} \quad \textit{pour} \quad \operatorname{Re} s > 0.$$

La démonstration s'effectue par une application propre du lemme de Schwarz. D'après ce lemme classique, pour toute fonction $f(z)$ holomorphe dans le cercle $|z| < 1$ et qui satisfait aux conditions a et b

a. $|f(z)| < 1$ pour $|z| < 1$;
b. $f(0) = 0$,

on a

(2) $$f'(0) \leqq 1.$$

Considérons les transformations homographiques

(3) $$f(z) = \frac{Z(s) - Z(a)}{Z(s) + Z(\bar{a})},$$

(4) $$z = \frac{s - a}{s + \bar{a}} \quad \text{pour} \quad \operatorname{Re} a > 0.$$

On voit facilement que la fonction $f(z)$ obtenue à l'aide des transformations (3) et (4) satisfait aux conditions du lemme de Schwarz. On a donc

(5) $$f'(z) = \frac{Z(a) + Z(\bar{a})}{[Z(s) + Z(\bar{a})]^2} \, \frac{a + \bar{a}}{(1 - z)^2} Z'(s),$$

(6) $$|f'(0)| = \frac{a + \bar{a}}{Z(a) + Z(\bar{a})} |Z'(a)|.$$

On a, finalement,

(7) $$|Z'(a)| \leqq \frac{Z(a) + Z(\bar{a})}{a + \bar{a}}.$$

Le point a peut évidemment être choisi à volonté dans le demi-plan $\operatorname{Re} s > 0$; ce qui démontre la validité de (1).

Cette proposition étant démontrée, nous en déduirons un résultat bien simple en considérant le cas particulier $a > 0$.

Corollaire. — *Pour toute fonction d'impédance ou d'admittance des dipôles passifs linéaires, on a*

$$(8) \qquad |Z'(s)| \leq \frac{Z(s)}{s} \qquad pour \quad s > 0.$$

En vue de ce théorème, on peut obtenir d'autres résultats sur la possibilité de réalisation physique des réseaux électriques. Par exemple, une extension du lemme de Schwarz due à Dieudonné (³) montre que

$$(9) \qquad |f'(z)| \leq \frac{1-|f(z)|^2}{1-|z|^2},$$

$$(10) \qquad |f'(z)| \leq 1 \qquad pour \quad |z| \leq \sqrt{2}-1,$$

$$(11) \qquad |f'(z)| \leq \frac{(1+|z|^2)^2}{4|z|(1-|z|^2)} \qquad pour \quad 1 > |z| \sqrt{2}-1.$$

Ces relations peuvent conduire à résultats analogues au théorème précédent.

On peut de même déduire une autre propriété intéressante des dipôles électriques en appliquant l'élégant théorème de E. Landau découvert en 1906 (⁴), (⁵).

Landau a démontré qu'on a

$$(2) \qquad |f'(0)| \leq \frac{2}{\pi} M,$$

où M est l'oscillation de la partie réelle de $f(z)$ sur le cercle d'unité dans le sens que

$$(12) \qquad M = \text{maximum } |\operatorname{Re} f(z_1) - \operatorname{Re} f(z_2)|, \quad pour \quad |z_1| = |z_2| = 1.$$

On a donc

$$(13) \qquad |Z'(a)| \leq \frac{Z(a)+Z(\bar{a})}{a+\bar{a}} \, \frac{2M}{\pi}.$$

En posant

$$Z(s) = U + jV,$$

on trouve une inégalité nouvelle entre les puissances active et passive d'un dipôle et la dérivée de fonction d'impédance du dipôle. Si, par exemple, les fonctions d'impédance sont normalisées dans le sens $Z(1) = 1$, on aura

$$(14) \qquad |Z'(1)| \leq \frac{2}{\pi} \cdot \quad \text{Oscillation de} \left\{ \frac{U^2+V^2-1}{(U+1)^2+V^2} \right\}.$$

(*) Séance du 16 août 1961.

(¹) M. Bayard, *Théorie des réseaux de Kirchhoff*, éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1954.

(²) F. M. Reza, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 9, n° 3, 1958, p. 496-499.

(³) C. Caratheodory, *Theory of Functions of a Complex Variable*, Chelsea Publishing Cy, New-York, 1954.

(⁴) E. Landau, *Arch. Math. Phys.*, 3, 1906, p. 31-36.

(⁵) F. M. Reza, *Quart. Prog. Rep.*, Research Laboratory of Electronics, M. I. T.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Développement en série du potentiel au voisinage de l'arête d'un conducteur plein, possédant la symétrie de révolution.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons étudié le même problème au voisinage de l'arête d'un conducteur mince. Dans cette étude nous allons d'abord examiner le voisinage de l'arête d'un cylindre (*fig.* 1), correspondant à un angle $\alpha = 3\pi/2$, puis nous donnerons le développement général pour un angle $\alpha = p\pi/q$, où p et q sont des entiers.

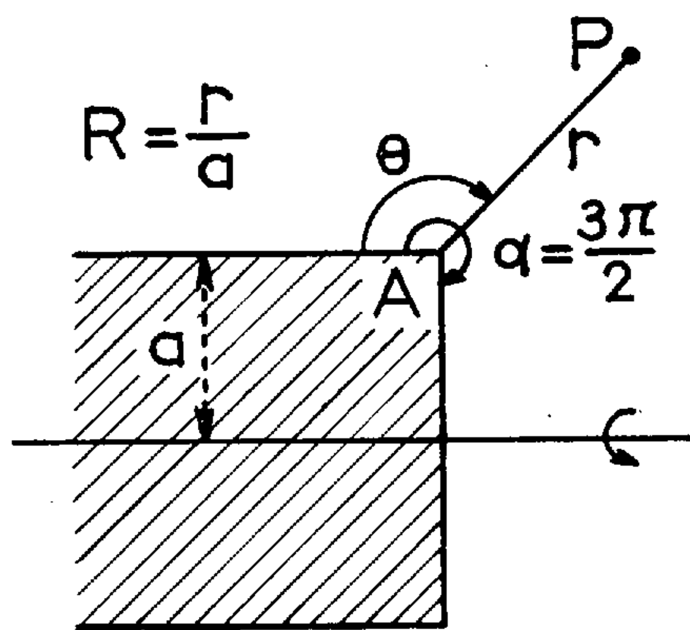


Fig. 1

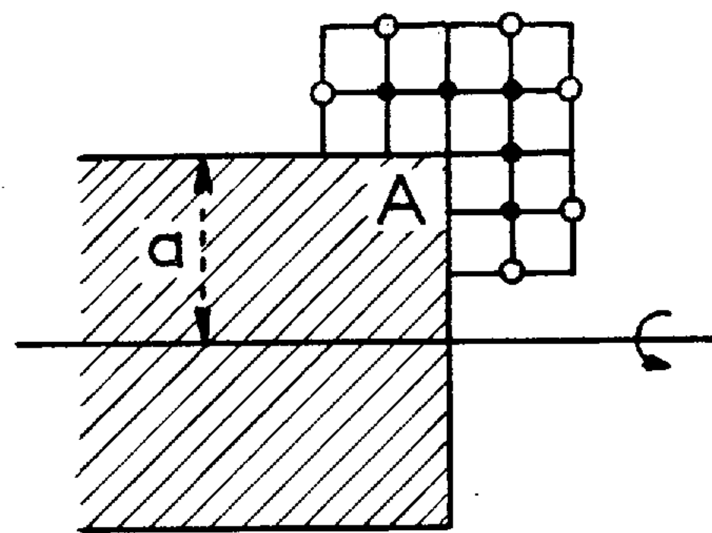


Fig. 2

Avec le conducteur de la figure 1 et en posant $R = r/a$, le développement du potentiel autour du point A peut s'écrire sous la forme générale.

$$(1)\qquad V = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{n}\left\{A_{nm}R^{\frac{2n}{3}}\sin\left(\frac{2m}{3}\theta\right) + B_{nm}R^{\frac{2n+1}{3}}\left[\cos\left(\frac{2n+1}{3}\theta\right) - \cos\left(\frac{2m-1}{3}\theta\right)\right]\right\}.$$

Ce développement satisfait les conditions aux limites $V = V_0$ quand $\theta = 0$ et $\theta = 3\pi/2$. Il reste à écrire qu'il obéit à l'équation $\Delta' V = 0$ jusqu'à une certaine puissance de R fixée *a priori*. L'équation $\Delta' V = 0$ est la même que celle utilisée dans la précédente Note, déjà citée, pour les conducteurs minces. On doit calculer des expressions du type $\Delta'\Phi$ et $\Delta'\psi$ avec $\Phi = R^p \sin(q\theta)$ et $\psi = R^p \cos(q\theta)$. On trouve aisément les relations

$$(2)\qquad \Delta'\Phi = (p^2 - q^2)R^{p-2}\sin(q\theta) + \frac{1}{2}(p+q)(p-q+1)R^{p-1}\cos(q-1)\theta - \frac{1}{2}(p-q)(p+q+1)R^{p-1}\cos(q+1)\theta,$$

(3) $$\Delta'\psi = (p^2 - q^2)\,R^{p-2}\cos(q\theta) - \frac{1}{2}(p+q)(p-q+1)\,R^{p-1}\sin(q-1)\theta$$
$$+ \frac{1}{2}(p-q)(p+q+1)\,R^{p-1}\sin(q+1)\theta.$$

Si, dans le développement (1), on s'arrête aux termes en R^4 et si l'on annule dans Δ' V toutes les puissances de R jusqu'à R^2 inclus, on trouve les relations suivantes pour les coefficients A_{nm} et B_{nm} :

(4)
$$\left\{\begin{array}{lll}
B_{21} = \frac{1}{4}A_{11}, & A_{21} = 0, & B_{11} = 0, \\
B_{22} = 0, & B_{31} = \frac{1}{4}A_{22}, & A_{31} = A_{32} = 0, \\
A_{41} = \frac{3}{20}A_{11}, & B_{32} = B_{33} = 0, & B_{41} = 0, \\
A_{42} = \frac{3}{32}A_{11}. & A_{51} = \frac{3}{32}A_{22}, & B_{42} = \frac{1}{4}A_{33}, \\
A_{43} = 0, & A_{52} = \frac{9}{56}A_{22}, & B_{43} = B_{44} = 0, \\
B_{51} = \frac{57}{640}A_{11}, & A_{53} = A_{54} = 0; & A_{61} = A_{62} = 0, \\
B_{53} = -\frac{39}{640}A_{11} + \frac{1}{4}A_{44}, & & A_{63} = \frac{1}{6}A_{33}, \\
B_{54} = -\frac{5}{128}A_{11}; & & A_{64} = A_{65} = 0.
\end{array}\right.$$

Dans les termes de la série (1), on peut distinguer trois suites distinctes commençant respectivement à $n = 1, 2, 3$ et qui contiennent chacune des puissances de R variant d'unité en unité. Les relations entre les coefficients n'apparaissent qu'à l'intérieur de chacune de ces trois suites, qui correspondent aux trois colonnes de (4). Cela s'explique car l'opérateur Δ', comme on le voit sur les expressions (2) et (3), ne diminue la puissance de R que d'une ou de deux unités.

Les coefficients A_{ii} restent arbitraires et les autres coefficients sont nuls ou s'expriment en fonction des A_{ii} par (4). En portant ces valeurs (4) dans (1), on obtient le développement cherché sous la forme

(5) $$V = V_0$$
$$+ A_{11}\left\{R^{\frac{2}{3}}\sin\left(\frac{2\theta}{3}\right) - \frac{R^{\frac{5}{3}}}{4}\left[\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \cos\left(\frac{5\theta}{3}\right)\right]\right.$$
$$+ \frac{R^{\frac{8}{3}}}{160}\left[24\sin\left(\frac{2\theta}{3}\right) + 15\sin\left(\frac{4\theta}{3}\right)\right]$$
$$\left. - \frac{R^{\frac{11}{3}}}{640}\left[57\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - 39\cos\left(\frac{5\theta}{3}\right) - 25\cos\left(\frac{7\theta}{3}\right) + 7\cos\left(\frac{11\theta}{3}\right)\right]\right\}$$
$$+ A_{22}\left\{R^{\frac{4}{3}}\sin\left(\frac{4\theta}{3}\right) - \frac{R^{\frac{7}{3}}}{4}\left[\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \cos\left(\frac{7\theta}{3}\right)\right]\right.$$
$$\left. + \frac{R^{\frac{10}{3}}}{224}\left[21\sin\left(\frac{2\theta}{3}\right) + 36\sin\left(\frac{4\theta}{3}\right)\right]\right\}$$

$$+ A_{33}\left\{R^2 \sin(2\theta) - \frac{R^3}{4}[\cos\theta - \cos(3\theta)] + \frac{R^4}{4}\sin(2\theta)\right\}$$

$$+ A_{44}\left\{R^{\frac{8}{3}} \sin\left(\frac{8\theta}{3}\right) - \frac{R^{\frac{11}{3}}}{4}\left[\cos\left(\frac{5\theta}{3}\right) - \cos\left(\frac{11\theta}{3}\right)\right]\right\}$$

$$+ A_{55}\left\{R^{\frac{10}{3}} \sin\left(\frac{10\theta}{3}\right)\right\}$$

$$+ A_{66}\{R^4 \sin(4\theta)\}.$$

Avec ce développement on peut calculer les valeurs du potentiel aux cinq points noirs de la figure 2 en fonction des valeurs du potentiel aux six points blancs qui les entourent. On peut ainsi calculer numériquement les potentiels avec une bonne précision alors que les formules classiques, qui ne tiennent pas compte de la singularité, introduisent des erreurs considérables.

Cas plus général où $\alpha = p\pi/q$. — Si p et q sont des entiers, on peut utiliser le développement

$$(6)\quad V = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n} \left\{ A_{nm} R^{\frac{qn}{p}} \sin\left(\frac{qm}{p}\theta\right) + \sum_{k=1}^{(q-1)} B_{nm}^{k} R^{\frac{qn+k}{p}} \left[\cos\left(\frac{qn+k}{p}\theta\right) - \cos\left(\frac{qm-k}{p}\theta\right)\right]\right\}.$$

Quand $\theta = 0$, on a bien $V = V_0$; quand $\theta = p\pi/q$, le sinus est nul et comme l'on a

$$\cos\left(n\pi - \frac{k}{q}\pi\right) = (-1)^n \cos\left(\frac{k\pi}{q}\right)$$

on voit que les deux cosinus ont la même valeur si m et n ont la même parité [sauf si $q = 2$, $k = 1$, car $\cos(k\pi/q)$ est alors nul].

Quand $q = 1$ (on a alors $p = 1$ ou $p = 2$) la seconde somme sur k n'existe pas ($k = 0$); on retrouve le développement relatif au conducteur mince de notre précédente Note.

Quand $q = 2$ (on a alors $p = 1, 2, 3$), la somme sur k n'a qu'un terme; on retrouve la formule (1) avec $p = 3$ et $k = 1$.

Pour le calcul des coefficients, on groupe les termes du développement (6) en p suites débutant respectivement avec $n = 1, 2, \ldots, p$. Les termes de chaque suite ont des puissances de R qui varient d'unité en unité et il ne peut y avoir de relations entre les coefficients de deux séries distinctes, toujours d'après les formules (2) et (3).

(*) Séance du 16 août 1961.

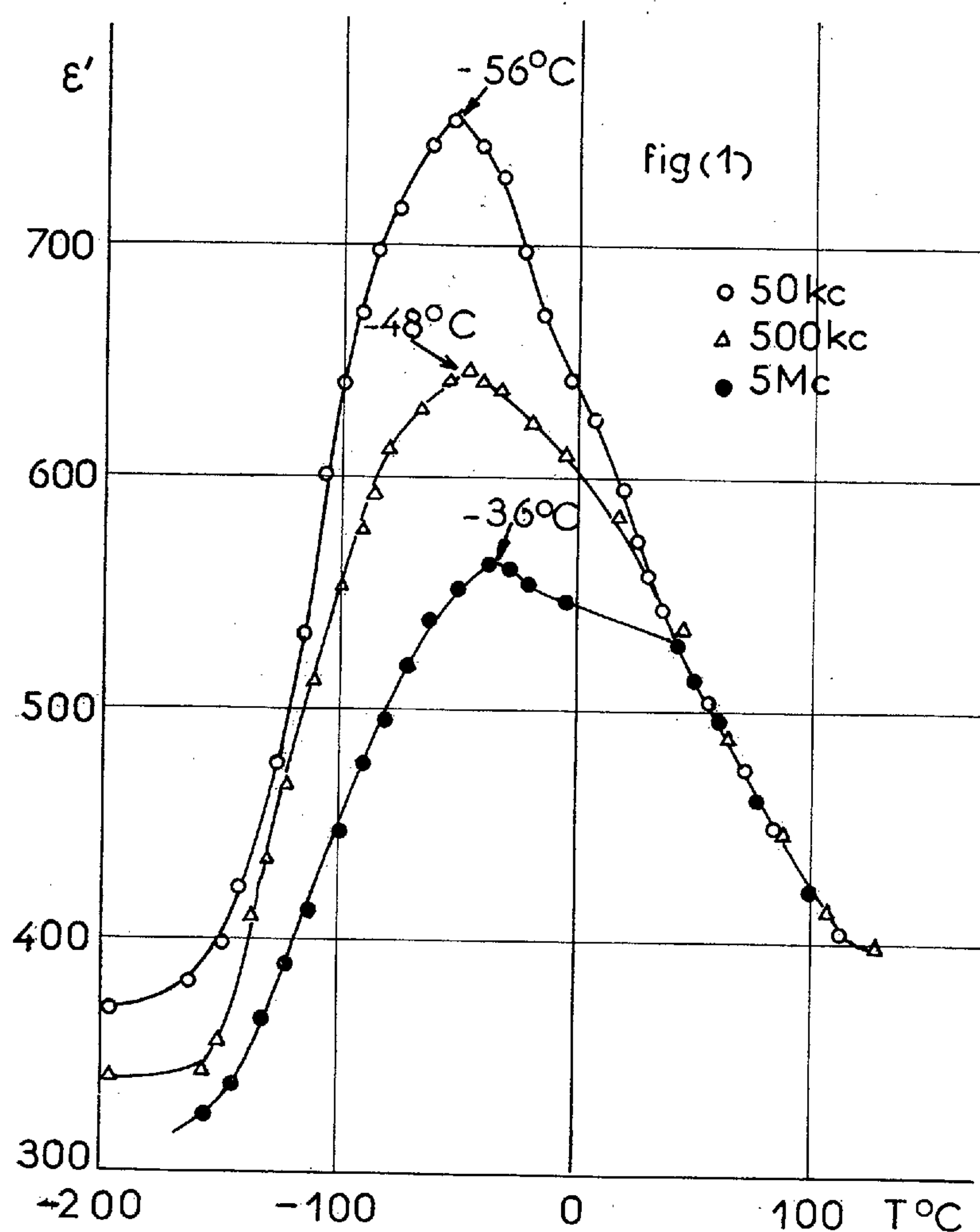
(1) É. Durand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 986.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Propriétés ferroélectriques de* $Ba_6Nb_{28/3}Ni_{2/3}O_{30}$.
Note (*) de MM. **Pao-Hsien Fang**, **Robert Stanley Roth** et **Francis Forrat**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxyde $Ba_6Nb_{28/3}Ni_{2/3}O_{30}$ est ferroélectrique à basse température. La ferroélectricité apparaît progressivement au-dessous de — 30°C.

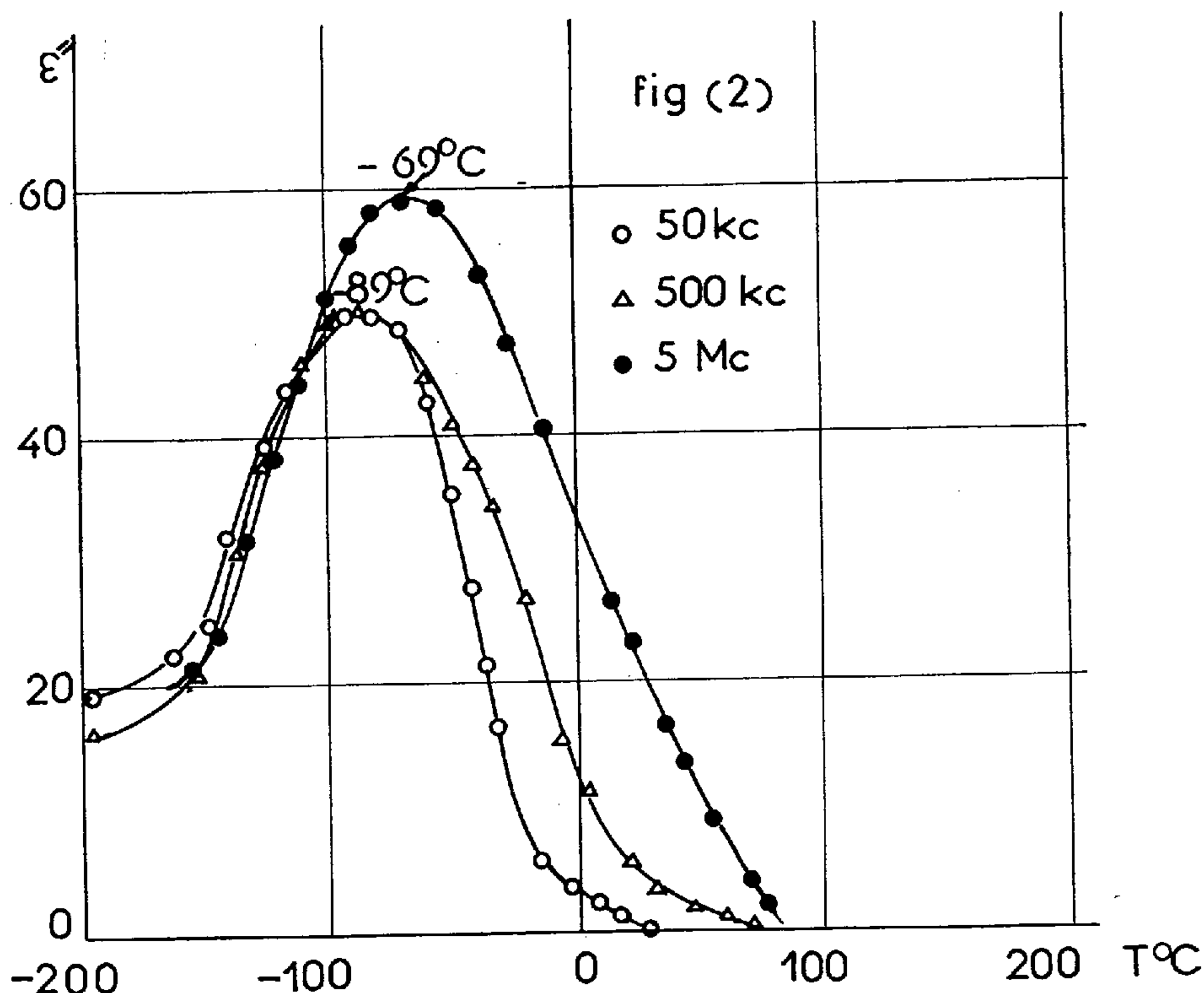
L'oxyde $Ba_6Nb_{28/3}Ni_{2/3}O_{30}$ est un composé isomorphe des bronzes de tungstène K_xWO_3.

Généralités. — Les bronzes de tungstène ont un motif cristallin composé d'octaèdres $(WO_6)^{6-}$ associés par leurs sommets en une configuration tridimensionnelle. Ce ne sont pas des oxydes stœchiométriques. Les ions K^+, en proportion variable $0{,}47 < x < 0{,}57$ occupent des positions interstitielles.



Pour $x = 0,6$, il est possible de préparer des oxydes stœchiométriques de ce type avec des ions suffisamment stables et, en particulier, avec des ions de transition. Les composés les plus simples appartiennent au système binaire $2AB_2O_6$, ABO_3.

Les oxydes $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ ferroélectriques (1) et $Ba_6Nb_9FeO_{30}$ (2) ainsi que $Ba_4T_2Nb_8Fe_2O_{30}$ (T = Gd, Eu, Sm, Nd) (3) ferromagnétiques et ferroélectriques en sont des exemples.



L'oxyde $Ba_6Nb_{28/3}Ni_{2/3}O_{30}$ et ses dérivés dans lesquels on substitue Mg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} à Ni^{2+} sont les composés stœchiométriques de la famille des bronzes de tungstène qui contiennent les ions du premier groupe de transition dans l'état divalent. Leur concentration est toutefois obligatoirement inférieure à 10 %. La présente étude a pour objet de donner la méthode de préparation et de décrire ses propriétés ferroélectriques.

Méthode de préparation. — Cet oxyde est obtenu à partir des constituants Nb_2O_5, NiO et CO_3Ba par calcination de leur mélange homogène à 1000°C pendant 2 h. Les mesures diélectriques ont été faites sur des échantillons de céramique de 8 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur préparés par compression de l'oxyde à 2 T/cm² suivie d'un frittage à 1300°C et d'une métallisation avec l'alliage In/Ga.

Propriétés diélectriques. — Nous donnons figures 1 et 2 les valeurs de la constante diélectrique complexe ε′ et ε″ mesurées à l'aide d'un Q-mètre

aux fréquences de 50 kHz, 500 kHz et 5 MHz dans l'intervalle de température compris entre — 200 et 100°C.

ε' et ε'' présentent un maximum fonction de la fréquence ν pouvant traduire, soit une transition de phase, soit une relaxation diélectrique. Mais on remarque :

1° à ν constant, $T_{\varepsilon' max} > T_{\varepsilon'' max}$;

2° $T_{\varepsilon' max}$ et $T_{\varepsilon'' max}$ croissent avec ν;

3° aux températures inférieures à $T_{\varepsilon'' max}$ ε'' est une fonction décroissante de ν tandis que pour $T > T_{\varepsilon'' max}$ ε'' est une fonction croissante de ν. Ces anomalies montrent clairement, étant donné la reproductibilité des mesures dans le temps et sur divers échantillons qu'on n'est pas en présence d'une transition, mais en présence d'une relaxation mettant en jeu un mécanisme de pertes compliqué. Divers modèles ont été proposés (4) pour interpréter de tels phénomènes, mais sans preuve expérimentale directe.

A l'aide d'un circuit de Sawyer et Tower, sans compensation de phase, nous avons étudié cette anomalie diélectrique à 50 Hz sur les mêmes échantillons, dans des champs croissant jusqu'à ± 20 kV/cm.

Au-dessus de — 30°C, ces matériaux se comportent comme des paraélectriques non linéaires. A la température de l'air liquide, ils présentent un cycle d'hystérésis et se saturent dans des champs de l'ordre de 20 kV/cm. Leur polarisation à saturation est alors 4 μC/cm². On ne peut pas définir une température de transition. Celle-ci s'effectue progressivement sur un intervalle de 50° en dessous de — 30°C.

Nous donnons à titre de comparaison (tableau) les propriétés d'un oxyde isomorphe qui contient les ions de transition dans l'état trivalent $Ba_6Nb_9FeO_{30}$.

	ε' max.	Température ε' max. (°C).	ε'' max.	Température ε'' max. (°C).	P_s (μC/cm²) à —196°C.
$Ba_6Nb_{28/3}Ni_{2/3}O_{30}$	750	— 56	45	— 92	4,0
$Ba_6Nb_9FeO_{30}$	350	—135	23	—170	1,7

Nous vérifions, en outre, sur cet exemple que, bien qu'en faible proportion, les ions de transition divalents associés aux ions Nb^{5+} ont une influence considérable sur les propriétés diélectriques des matériaux de cette classe.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) P. H. FANG et R. S. ROTH, Report of Div. 9, 0, N. B. S., June 1960.

(2) P. H. FANG, R. S. ROTH et H. JONHSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 169.

(3) P. H. FANG et R. S. ROTH, *J. Appl. Phys.*, Suppl., 31, 1960, p. 2789.

(4) C. GOODMAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 105; B. BOKOV, Conférence au Séminaire de Cristallographie, Institut Fourier, Grenoble (France), janvier 1961.

(*National Bureau of Standards, Washington D. C., U. S. A.*
et *Centre d'Études nucléaires, Grenoble, France.*)

RAYONS X. — *Nouvelles observations sur les spectres* X *du plutonium.* Note de M[lle] **Yvette Cauchois**, M. **Louis de Bersuder** et M[lle] **Ioana Manescu**, transmise par M. Francis Perrin.

Comme suite aux premiers travaux sur les spectres X du plutonium, les spectres d'absorption L ont été analysés à l'aide d'échantillons autonomes constitués de plutonium métallique évaporé thermiquement, protégé contre l'oxydation par des dépôts d'aluminium, des enveloppes de matière plastique, ainsi que par maintien sous argon. Combinées aux précédentes déterminations des fréquences d'émission, les mesures doivent donner les niveaux d'énergie à quelques électron-volts près.

L'étude des spectres X du plutonium a été entreprise dans notre laboratoire avec l'appui du Commissariat à l'Énergie atomique. Elle avait déjà porté sur les absorptions et émissions L, à l'aide d'environ 10 mg d'oxyde (1), (2), (3). L'analyse des émissions a été reprise ultérieurement par d'autres auteurs (4), (5), avec des résultats qui, toutes corrections faites pour différents facteurs numériques, sont en bon accord avec les nôtres. Nous nous étions proposé d'étendre notre travail en particulier au métal et à d'autres séries spectrales. En vue de cet objectif, une méthode de préparation de couches métalliques minces a dû être mise au point. Élaborée par l'un de nous sur l'uranium (6), elle a été appliquée par lui au plutonium. Elle utilise l'évaporation thermique du métal et sa protection contre l'oxydation par des dépôts d'aluminium. La préparation d'écrans autonomes destinés à la spectroscopie a pu être réalisée dans le Département du plutonium à Fontenay-aux-Roses, grâce aux moyens qui ont été mis à notre disposition par M. E. Grison.

Les écrans réalisés ont comporté une quantité de plutonium, dosé en cours de préparation par son activité α, allant jusqu'à une vingtaine de milligrammes par centimètre carré. Une autonomie et une étanchéité parfaites, ainsi qu'une protection durable contre l'oxydation, ont été assurées par les dépôts d'aluminium, des couches et enveloppes de matières plastiques minces et une atmosphère d'argon retenue par ces enveloppes. Les contrôles d'étanchéité sont effectués à la sonde à particules α et par prélèvement d'air au voisinage. L'état physicochimique des échantillons de plutonium est examiné par diffraction électronique dans un montage spécial, sur des couches témoins préparées simultanément et par diffraction X sur des écrans convenant pour l'étude spectroscopique. Nous avons choisi pour cette étude des échantillons exempts d'oxyde et ne montrant que du plutonium métallique à la précision de ces contrôles que nous estimons supérieure à 10 % atomique. Pour faciliter les comparaisons, les mesures ont été faites pour des densités superficielles en plutonium égales à celle employée précédemment dans le cas de l'oxyde : environ 12 mg/cm^2. Toutefois, une filtration supplémentaire du rayonnement X

mou, susceptible de se superposer en premier ordre aux spectres enregistrés en second ordre, a été si nécessaire assurée par de l'aluminium.

Le dispositif spectrographique et la méthode de mesure sont les mêmes que pour PuO_2. La dispersion en second ordre est d'environ 6 uX/mm; la résolution est très bonne; les cristaux utilisés ont donné par exemple pour la largeur de MoK α_1 une valeur à mi-hauteur d'environ 0,25 uX, pratiquement égale aux meilleures déterminations par spectromètre à deux cristaux.

L'allure générale des spectres ne diffère pas de manière frappante de ceux observés avec l'oxyde. Le déplacement vers les basses énergies qui apparaît pour L_{III}, de l'ordre de 2,5 eV, reste de l'ordre des erreurs d'expérience, mais comparable à celui que nous avons observé pour l'uranium ou le thorium. Certains caractères des spectres semblent aussi confirmer l'existence d'une forte densité d'états *d* à la limite de Fermi. La différence de fréquence entre les discontinuités L_{II} et L_{III} est ici en bon accord avec les autres séparations de spin provenant d'une dizaine de raies d'émission convenables parmi celles mesurées par nous et avec la valeur obtenue depuis par du Mond et ses collaborateurs [5]. Dans l'état actuel de notre travail, nous retenons pour les absorptions L du plutonium les valeurs du tableau ci-contre. Elles permettent de connaître tous les niveaux d'énergie, à l'exclusion du niveau K, l'incertitude ne dépassant pas quelques électronvolts. Elles restent en accord avec celles présentées par l'une de nous dans différents exposés [*cf.*, entre autres références, [3]]. Par contre, des écarts considérables se manifestent pour certaines fréquences M données dans une récente publication à la suite d'intéressantes observations dans un microanalyseur [7]. Une valeur indiquée pour L_{III} [8], d'après des observations avec 50 mg d'*oxyde*, mais dans des conditions où L_{II} et L_I n'étaient pas du tout observées, ne diffère pratiquement pas de la valeur de notre tableau.

	L_{III}.		L_{II}.		L_I.
	Disc.	R. B.	Disc.	Min.	Disc.
λ	685,3$_4$	684,$_9$	555,7$_4$	555,$_3$	535,$_5$
ν/R	1329,6$_6$	1330,$_5$	1639,7$_4$	1641,$_0$	1701,$_7$

Les longueurs d'onde sont en uX. Pour les longueurs d'onde de référence et les facteurs de transformation, se reporter à Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 113. La notation R. B. (raie blanche) ou min. représente un maximum d'absorption.

(1) Y. CAUCHOIS, I. MANESCU et F. LE BERQUIER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1780.
(2) Y. CAUCHOIS et I. MANESCU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1433.
(3) Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 81 S.
(4) G. L. ROGOSA et W. F. PEED, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 591.
(5) J. J. MERRILL et J. W. M. DU MOND, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 79.
(6) L. DE BERSUDER, Rapport C. E. A., nº 1792, 1961.
(7) J.-L. BOBIN et J. DESPRES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1302.
(8) J. J. MERRILL, *Thèse*, Cal. Techn. Pasadena, 1960.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les échanges thermiques dans la méthode B. E. T.* Note (*) de M. **Claude Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

La lenteur ou la mauvaise qualité des échanges thermiques entre l'adsorbant et le bain cryogénique peut apporter, même dans la méthode volumétrique, des limitations sérieuses à la précision de la méthode B. E. T.

De nombreux chercheurs ([1]) ont essayé d'alléger la méthode B. E. T. par des simplifications expérimentales : dégazage plus sommaire de l'échantillon, élimination de la mesure de volume mort ([2]), utilisation d'appareils simplifiés à lecture directe étalonnés pour un adsorbant défini ([3]). Ces allégements se font naturellement au détriment de la précision et peuvent entraîner, sur les résultats, des différences de 10 %. La source d'erreur sur laquelle nous nous proposons d'attirer l'attention est souvent moins importante, ce qui peut paraître paradoxal. Toutefois, elle n'est pas négligeable dans la détermination des petites surfaces.

Trois données expérimentales sont utilisées pour établir un point d'une isotherme d'adsorption :

P, la pression d'équilibre du gaz adsorbé;

V, le volume adsorbé à la pression P;

P_0, la pression de vapeur du gaz à la température de l'adsorbat T_a.

Les deux premiers nombres sont déterminés avec la précision habituelle des méthodes volumétriques ou gravimétriques comportant un certain nombre d'erreurs cumulatives. C'est cette précision qu'on s'efforce, dans les dispositifs modernes ([4]) d'améliorer.

La valeur de P_0, qui varie très rapidement au voisinage du point d'ébullition, est tirée de tables et l'on sait que pour l'azote, gaz très couramment utilisé, une variation de 1°K entraîne pour P_0 une variation de l'ordre de 100 mm. Il convient donc de mesurer avec soin la température de l'adsorbat. En général, on mesure celle du bain T_b dans lequel plonge l'ampoule d'adsorption et l'on admet $T_a = T_b$. Différents auteurs ont déjà signalé qu'il n'en est pas toujours ainsi. En particulier, dans le cas d'un dispositif gravimétrique, utilisant un ressort de silice, Brown ([5]) a effectué des mesures avec un thermomètre à krypton dont l'extrémité occupait le même emplacement que l'échantillon. L'écart entre la température du bain (azote liquide) et la température indiquée par ce thermomètre, variant avec la pression d'azote, atteignait plusieurs degrés.

La difficulté du calcul complet des échanges de chaleur dans ces dispositifs nous a incité à reprendre ces mesures dans le cas de la méthode B. E. T. volumétrique classique avec un dispositif expérimental apportant aussi peu de perturbation que possible à la mesure de température. Une sonde miniature constituée par une résistance de platine est immergée dans le

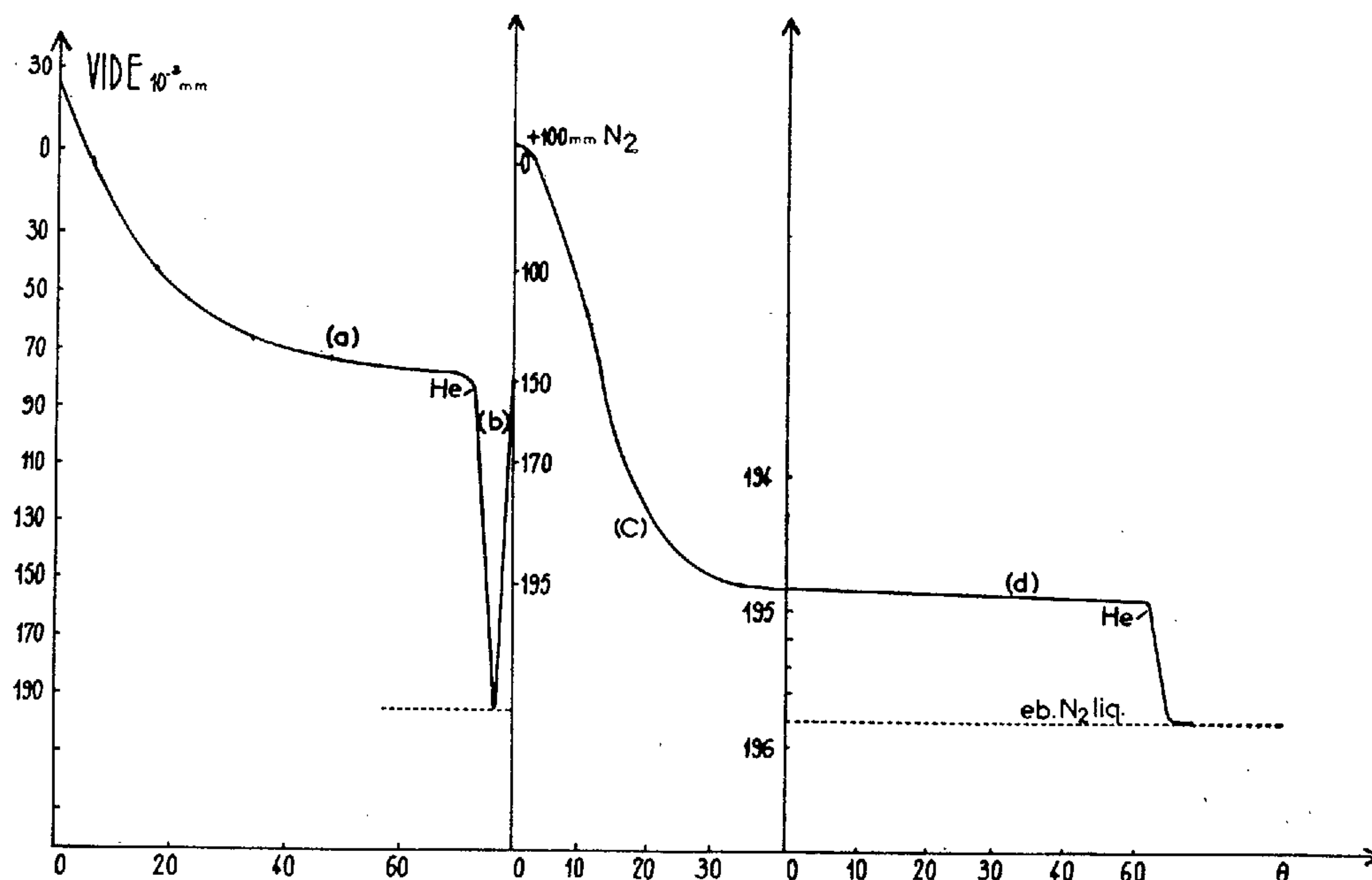
bain; une sonde semblable est placée au sein de l'échantillon en poudre dans l'ampoule d'adsorption. La résistance des deux sondes est enregistrée avec une grande précision sur un potentiomètre électronique. Les fils de liaison de la sonde interne sont en manganin de très faible diamètre de façon que leur conductibilité thermique ne soit pas supérieure à celle du verre.

La figure 1 montre pour une poudre d'une surface d'environ 10 m²/g les variations de la température vraie de l'échantillon au cours des opérations suivantes :

a. refroidissement du produit sous vide;

b. introduction et évacuation d'une petite quantité d'hélium;

c. établissement d'une pression d'équilibre de 100 mm d'azote dans l'ampoule;



d. introduction d'hélium pour mettre en évidence l'écart de température qui subsiste au bout de 30 mn.

Son examen (courbe *a*) indique tout d'abord que dans ce cas il serait difficile d'atteindre rapidement l'équilibre de température à basse pression (cas du krypton où $50\,\mu < P < 1200\,\mu$). Sous 10^{-3} mm, il faudrait plusieurs heures.

Si, par ailleurs, l'hélium permet d'atteindre en quelques minutes la température du bain, celle-ci remonte immédiatement si on le retire (courbe *b*).

Enfin *c* et *d* révèlent que même au bout de 30 mn l'adsorbat se trouve encore à 1°C de la température du bain, ce qui entraîne une erreur rela-

tive de 5 % sur la surface. L'introduction d'une petite quantité d'hélium met en évidence cet écart.

La vitesse de refroidissement de l'échantillon peut donc être, dans les conditions habituelles de la méthode volumétrique, beaucoup plus lente qu'on ne l'estime en général, et un délai de 20 à 30 mn est insuffisant pour atteindre l'équilibre. Il faut voir là sans doute l'origine des divergences relevées dans la détermination de faibles surfaces mesurées au krypton.

On aura donc intérêt, pour estimer si l'équilibre d'adsorption est atteint, à contrôler la température de l'échantillon plutôt que la pression du gaz chaque fois qu'on désire faire une mesure plus précise.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) J. Amiel et coll., *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1783.
(2) P. E. Bugge et coll., *Nature*, 158, 1946, p. 28.
(3) J. Charpin et R. Legrand, Note C. E. A. E. S. U., n° 320.
(4) B. C. Lippens et M. E. A. Hermans, *Powder Metallurgy*, 7, 1961, p. 67.
(5) J. Brown, Rapport U.K.A.E.A. I. G. R., TN/C 888, 1958.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

COUCHES MINCES. — *Possibilités d'étude des propriétés adsorbantes d'un métal par émission ionique secondaire.* Note (*) de MM. **René Bernard, Robert Goutte, Clément Guillaud** et **René Javelas**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les mesures de l'émission ionique secondaire d'un métal montrent que cette émission est due en grande partie aux couches adsorbées à la surface de la cible. L'étude de certains phénomènes liés à l'adsorption peut donc être entreprise par cette méthode.

L'analyse du faisceau ionique secondaire émis par une surface métallique bombardée par des ions positifs ([1]) montre l'existence d'ions négatifs et positifs d'origine différente. Ainsi une cible de beryllium bombardée, à la température ambiante, par des ions alcalins émet les ions négatifs suivants : H^-, C^-, CH^-, O^-, OH^-, C_2H^-, C_3^- (*fig.* 1). Dans les mêmes conditions les ions positifs formés sont : H^+, Be^+ et Na^+ (*fig.* 2 *c*).

Les ions Be^+, caractéristiques de la surface, proviennent de l'arrachement de particules métalliques de la cible. La présence d'ions Na^+ résulte de l'utilisation d'une source solide d'ions alcalins comme source d'ions primaires. Il est, dans ce cas, très difficile d'éviter le dépôt sur la cible de traces de sodium métallique pulvérisable par les ions primaires.

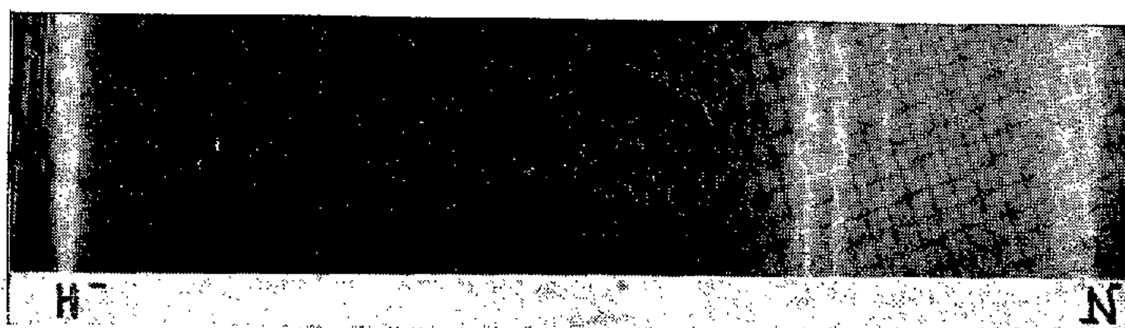


Fig. 1.

Un ensemble d'expériences nous a permis de montrer que les ions non métalliques sont formés, à la surface de la cible, à partir de couches adsorbées constituées de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures existant dans l'atmosphère résiduelle de l'appareil ([2]).

Les spectres obtenus lorsque la cible est portée à 500°C confirment les résultats précédents (*fig.* 2). Le seul ion métallique observable est l'ion Be^+, la couche de sodium ayant été évaporée. Les ions hydrogène positifs et négatifs ont totalement disparu alors que l'intensité des autres ions non métalliques a considérablement diminué. Ce résultat est une conséquence de l'élimination presque totale des couches adsorbées, due à l'élévation de la température de l'objet. Par arrêt du chauffage, la surface reprend ses propriétés adsorbantes et les divers ions non métalliques, déjà men-

tionnés et correspondant aux éléments de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte, réapparaissent.

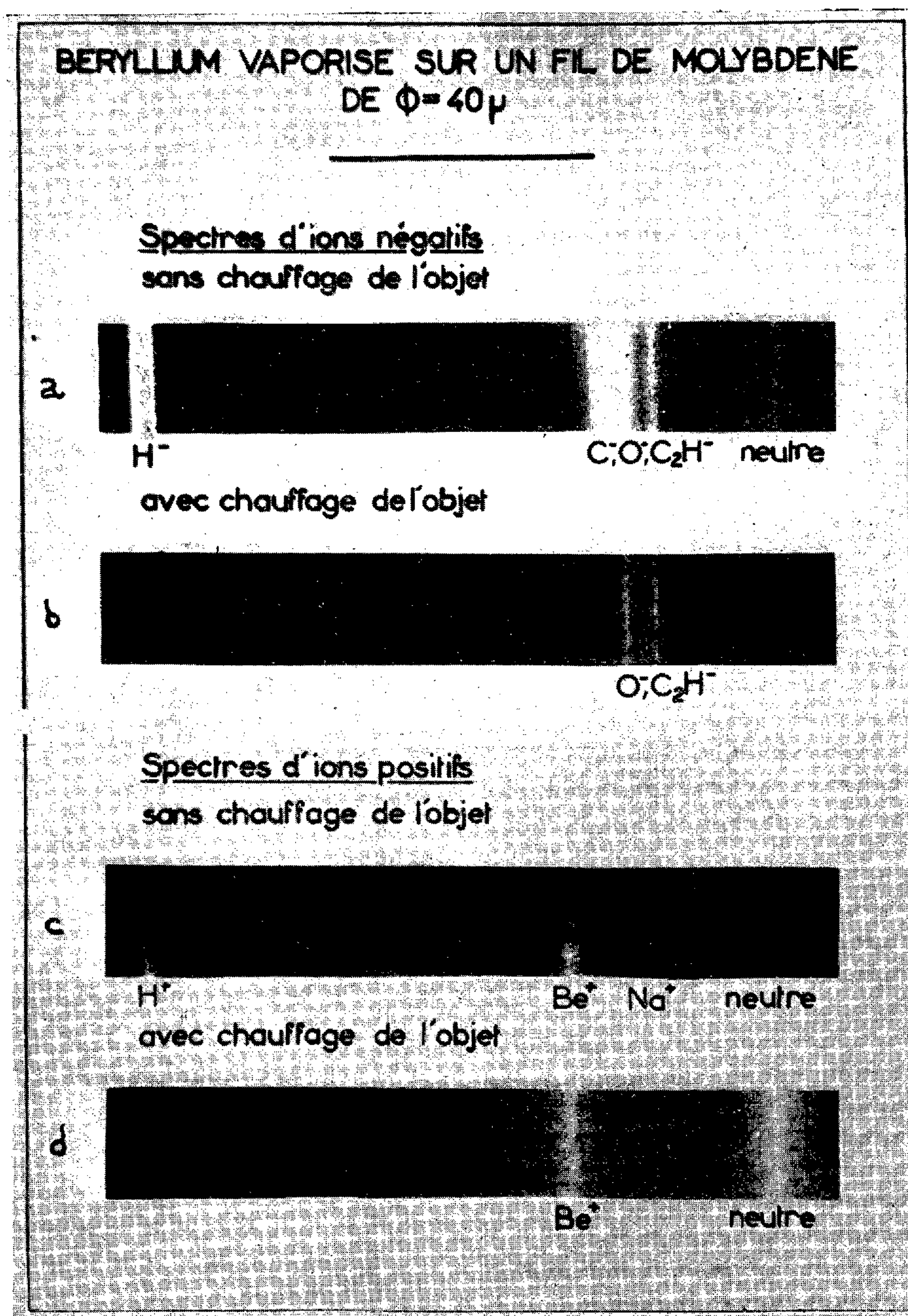


Fig. 2.

Afin de vérifier l'origine des ions non métalliques, nous avons introduit de l'eau lourde à l'état de vapeur dans l'atmosphère du spectrographe.

L'eau lourde a des propriétés physicochimiques voisines de celles de l'eau ordinaire et le deutérium peut servir de traceur. Un spectre ionique négatif obtenu dans ces conditions montre effectivement la présence d'ions D^- (*fig.* 3).

Comme nous l'avons déjà signalé (1), les différents ions négatifs peuvent être utilisés pour former une image de la cible. Ainsi les ions D^- nous permettent d'obtenir, avec un objet constitué par un treillis de bronze, l'image de la figure 4.

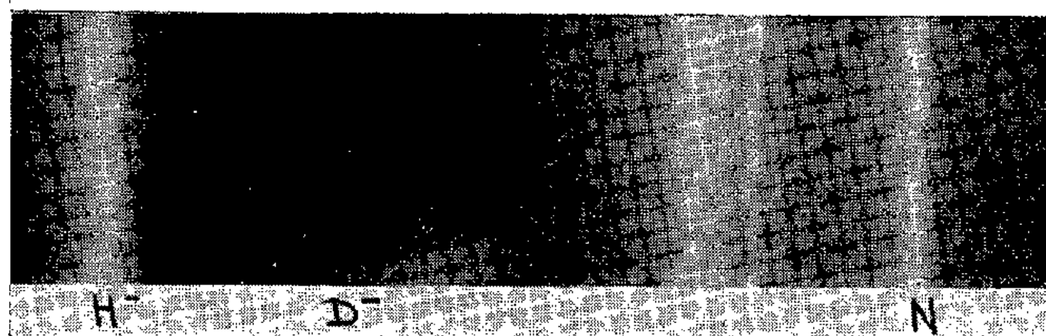


Fig. 3.

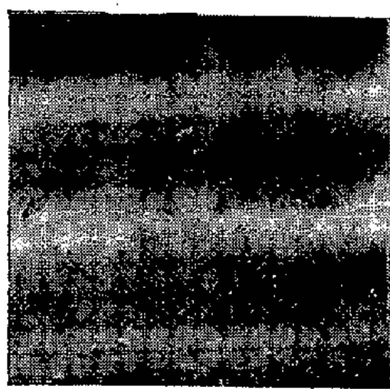


Fig. 4.

Les images obtenues dans ces conditions résultent des propriétés adsorbantes de la surface et permettent une étude locale de l'adsorption sur la cible. Ce résultat peut être généralisé à l'adsorption d'une vapeur quelconque et permettre l'étude de certains phénomènes (catalyse, corrosion). Dans ce but, nous réalisons actuellement une installation spécialement adaptée à cette étude.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) R. Bernard et R. Goutte, *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, septembre 1958.

(2) R. Goutte, *Thèse*, Lyon, 1959.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Physique, Lyon.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel de Raney par une méthode potentiométrique.* Note (*) de M. **Henri Kagan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des catalyseurs pulvérulents, et plus particulièrement du nickel de Raney, à l'aide de méthodes électrochimiques a déjà été réalisé par différents auteurs ([1]), ([2]).

Aubry ([3]) a montré que le nickel de Raney se comportait comme une électrode à hydrogène, et Sokolski ([4]) a défini les conditions permettant de déterminer les variations de potentiel de cette poudre placée en présence d'un composé organique.

Grâce à une méthode mise au point au laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S. ([5]) et quelque peu modifiée, on a déterminé les isothermes d'adsorption du nickel de Raney. Pour cela, on mesure les variations de potentiel d'une électrode de platine platiné placée dans une solution de soude normale dans laquelle on produit de l'hydrogène, *in situ*, par électrolyse.

Cette électrode est protégée du contact des particules de poudre par un système à seringue (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

Le platine platiné étant une électrode à hydrogène, on peut admettre que les variations de potentiel s'expriment par la relation

$$(1) \qquad E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^2}{P[H_2]};$$

$[H^+]$ étant sensiblement constant en raison du pouvoir tampon relativement important de la soude N, et $E_0 = 0$ par définition, il vient

$$(2) \qquad E_h = E_{H^+} - 0,029 \log P[H_2].$$

La mesure étant effectuée à 25°C par rapport à une électrode au calomel saturé, le calcul de $P[H_2]$ est alors possible. On a

$$(3) \qquad \log P[H_2] = -\frac{E_{mes} + E_{calomel} + E_{H^+}}{0,029},$$

soit

$$(3') \qquad \log P[H_2] = -\frac{E_{mes} + 0,245 + 0,812}{0,029},$$

$P[H_2]$ est exprimé en atmosphères et E_{mes} en volts.

Un premier essai à blanc indique la variation de E_{mes} en fonction du nombre de coulombs qui, traversant la solution de soude, y produisent de l'hydrogène; la saturation se caractérise par un palier de tension qui se trouve à près de un volt de la valeur de départ, ($P[H_2] \sim 0$). La courbe de variation présente un « saut de potentiel » très net.

Dans une seconde expérience, on introduit, sans modifier aucunement les autres conditions, une certaine quantité ([6]) de nickel de Raney préala-

blement dégazé [7]. Le « saut de potentiel » (*fig.* 2-2) intervient pour un nombre de coulombs plus grand que dans l'expérience précédente. Cela s'explique par le fait qu'une partie de l'hydrogène formé s'adsorbe sur le catalyseur et se met en équilibre avec l'hydrogène dissous. La saturation du milieu liquide est donc retardée et la différence entre les quantités d'électricité qui correspondent aux « sauts de potentiel » est une mesure de la quantité d'hydrogène fixée sur le nickel de Raney.

Les courbes obtenues (*fig.* 2) permettent de faire les observations suivantes :

1° l'essai à blanc conduit à une courbe en S simple.

2° les courbes relatives aux essais avec le nickel de Raney présentent trois paliers.

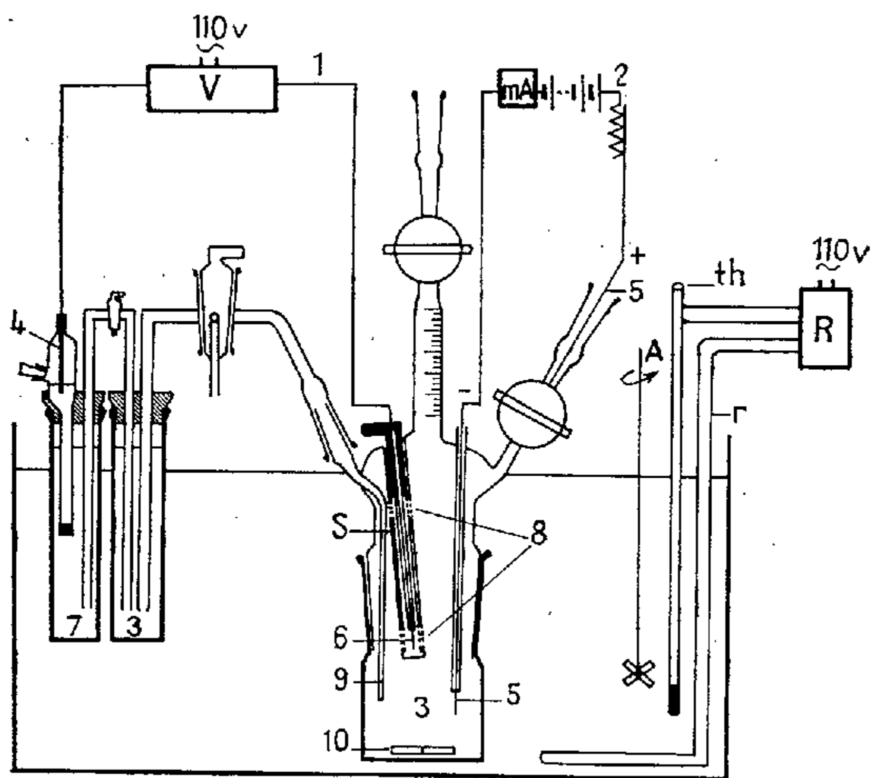


Fig. 1 *a*.



Fig. 1 *b*.

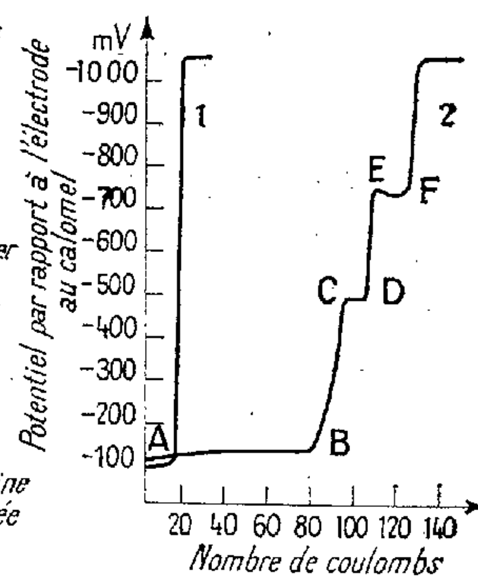


Fig. 2.

Fig. 1 *a*. — Cellule pour l'étude potentiométrique du nickel de Raney.
1, Circuit de mesure potentiométrique; 2, Circuit de production d'hydrogène; 3, NaOH N; 4, Électrode à calomel; 5, Électrodes de platine; 6, Électrode de platine platiné; 7, KCl saturé; 8, Ouvertures ménagées dans le corps de la seringue; 9, Sonde; 10, Agitateur magnétique; V, Voltmètre à lampes enregistreur; A, Milliampèremètre enregistreur; R, Système de régulation du thermostat à eau; th, thermomètre à contacts; r, Résistance de chauffage; S, Seringue porte-électrode; A, Agitateur.

Fig. 1 *b*. — Porte-électrode en téflon.

Fig. 2. — Étude potentiométrique de la saturation en hydrogène du nickel de Raney.
Courbe 1 : Étalonnage.
Courbe 2 : Essai avec nickel de Raney.

Cela indique qu'il existe plusieurs modes d'adsorption de l'hydrogène qui correspondent à des équilibres différents avec l'hydrogène dissous dans la phase liquide.

Les paliers intermédiaires ne caractérisant naturellement pas une saturation de la solution mais le fait que tout l'hydrogène formé par électrolyse est *fixé* sur le nickel de Raney. La différence des quantités d'électricité qui

séparent les « sauts de potentiel » représentent donc les quantités d'hydrogène impliquées dans chaque processus d'adsorption.

Les paliers A-B, C-D, E-F nous paraissent avoir les significations suivantes :

— la partie A-B représente la consommation d'hydrogène correspondant à la dissolution dans le soude augmentée de celle attribuable à une adsorption moléculaire d'hydrogène;

— le palier C-D commence à s'établir à une pression calculable par la relation (3'); le volume d'hydrogène équivalent à la longueur du palier est la mesure d'une adsorption, sur le nickel, différente de A-B. Elle indiquerait une interaction plus prononcée avec la surface du nickel se manifestant lorsque l'énergie nécessaire à ce phénomène est atteinte;

— le palier E-F indique une troisième étape de l'adsorption qui a lieu à un niveau énergétique plus élevé que le précédent.

3° Les longueurs des paliers C-D et E-F sont sensiblement égales.

Des essais avec des poudres plus ou moins désorbées et en quantité variable, aboutissent à des courbes du même type.

Conclusion. — Les courbes obtenues par ce procédé électrochimique sont tout à fait comparables à des isothermes d'adsorption.

Leur allure suggère que l'adsorption s'effectue selon trois processus qui se produisent à des pressions différentes.

La part revenant au premier processus engage 75 % environ du volume total de l'hydrogène réadsorbé, soit 55 ml H_2/g Ni.

Celle qui reste est partagée également entre les deux autres processus et représente 25 % ou 15 ml/g.

En outre, le volume réadsorbé atteint 60 % du volume de gaz contenu initialement dans le catalyseur.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) W. Tomassi et W. Palczewska, *Roczniki Chemii*, Varsovie, 28, 1954, p. 263.

(2) I. F. Tupicin et I. P. Tverdowski, *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 32, n° 2, 1948, p. 349-354.

(3) A. Travers et J. Aubry, *X*e *Congrès int. Chim.*, 2, 1938, p. 546.

(4) D. V. Sokolski et V. A. Drouz, *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 26, 1952, p. 364-370.

(5) G. Lapluye, *Thèse*, Paris, 1958.

(6) Le nickel est dosé par volumétrie après les essais.

(7) Méthode de désorption électrochimique utilisée à notre laboratoire, non encore publiée.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la formation d'un eutectique dans certains systèmes pseudo-binaires oxyde/nitrure métalliques.* Note (*) de MM. **Pierre Blum** et **Philippe Guinet**, transmise par M. Louis Néel.

On montre l'existence d'un eutectique dans certains systèmes pseudo-binaires XO_2/XN et XO_2/YN, X et Y étant principalement des métaux de la série des lanthanides ou de la série des actinides. Ils s'obtiennent par fusion à l'arc d'oxyde et de métal en atmosphère d'azote, ou par fusion à l'arc, en atmosphère d'azote, de mélanges XO_2/C en proportions convenables. La fusion est franche sans vaporisation ni décomposition des constituants.

Un certain nombre de systèmes pseudo-binaires oxyde/nitrure métalliques ont été étudiés par fusion au four à arc et métallographie. On a pu constater pour plusieurs d'entre eux l'existence d'un eutectique à une certaine composition oxyde/nitrure caractéristique du système considéré.

L'oxyde est de la forme XO_2, le nitrure de la forme XN ou YN, suivant que l'oxyde et le nitrure contiennent le même métal, ou des métaux différents.

L'étude a surtout porté sur des métaux de la série des actinides et de la série des lanthanides, tels que uranium, plutonium et thorium.

La préparation consiste à fondre simultanément dans un four à arc l'oxyde et le métal du nitrure sous pression réduite d'azote (on peut aussi partir d'oxyde et de nitrure déjà formé).

L'examen métallographique montre la présence d'un excès, soit d'oxyde, soit de nitrure, sur un fond d'eutectique. En faisant varier la proportion

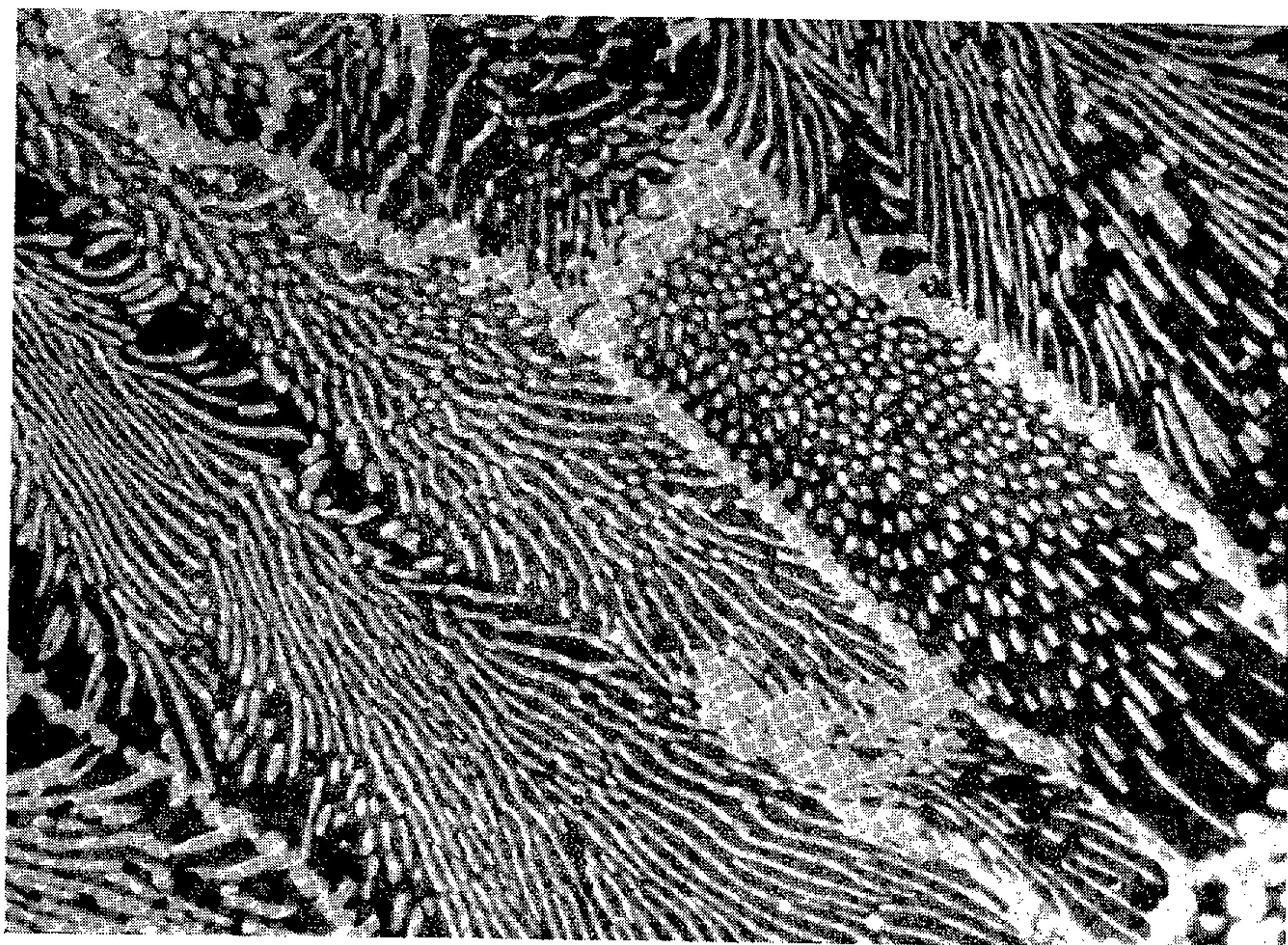


Fig. 1.

oxyde/nitrure, on parvient à obtenir l'eutectique seul, sans excès d'un composant ni de l'autre.

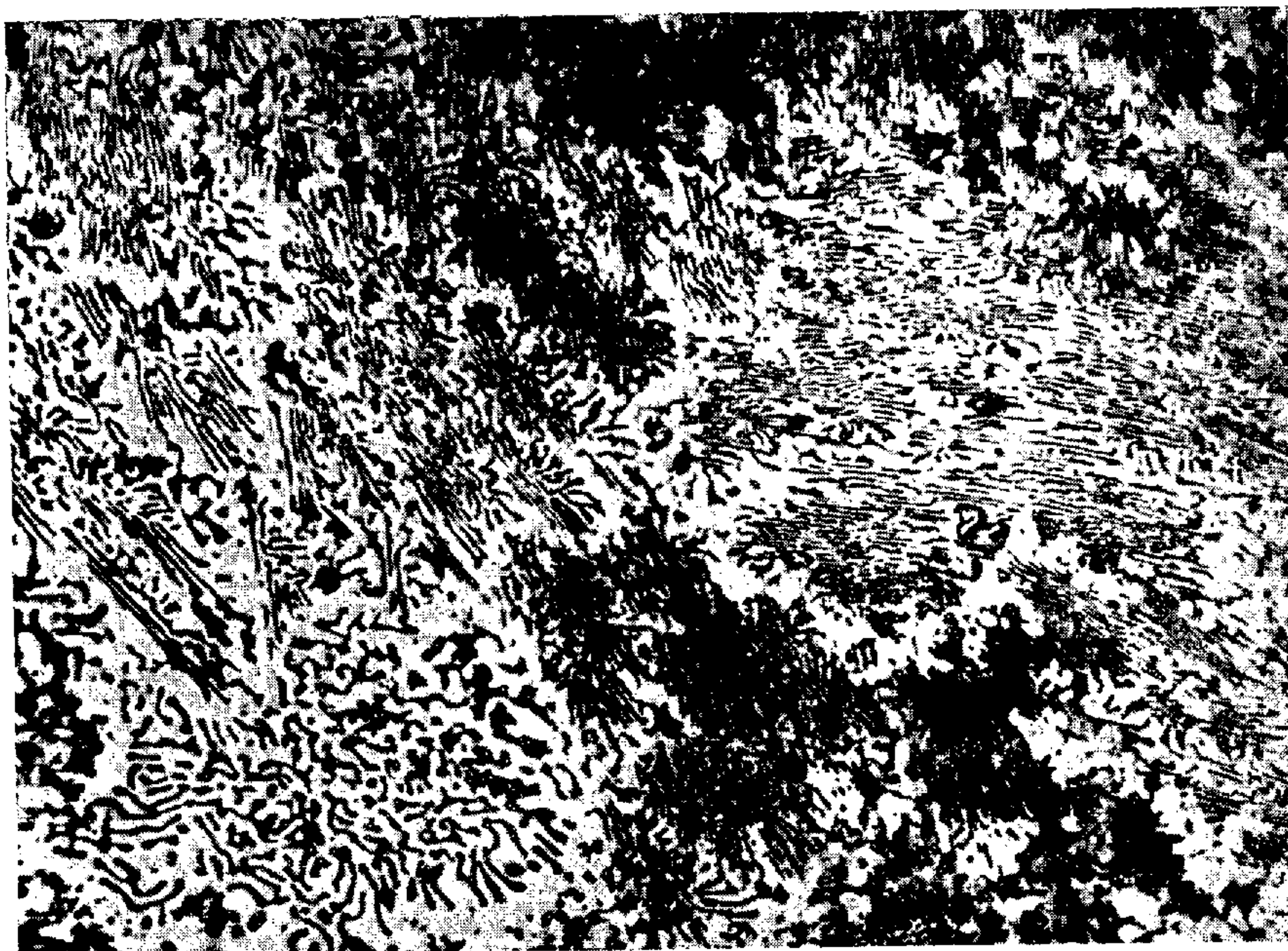


Fig. 2.

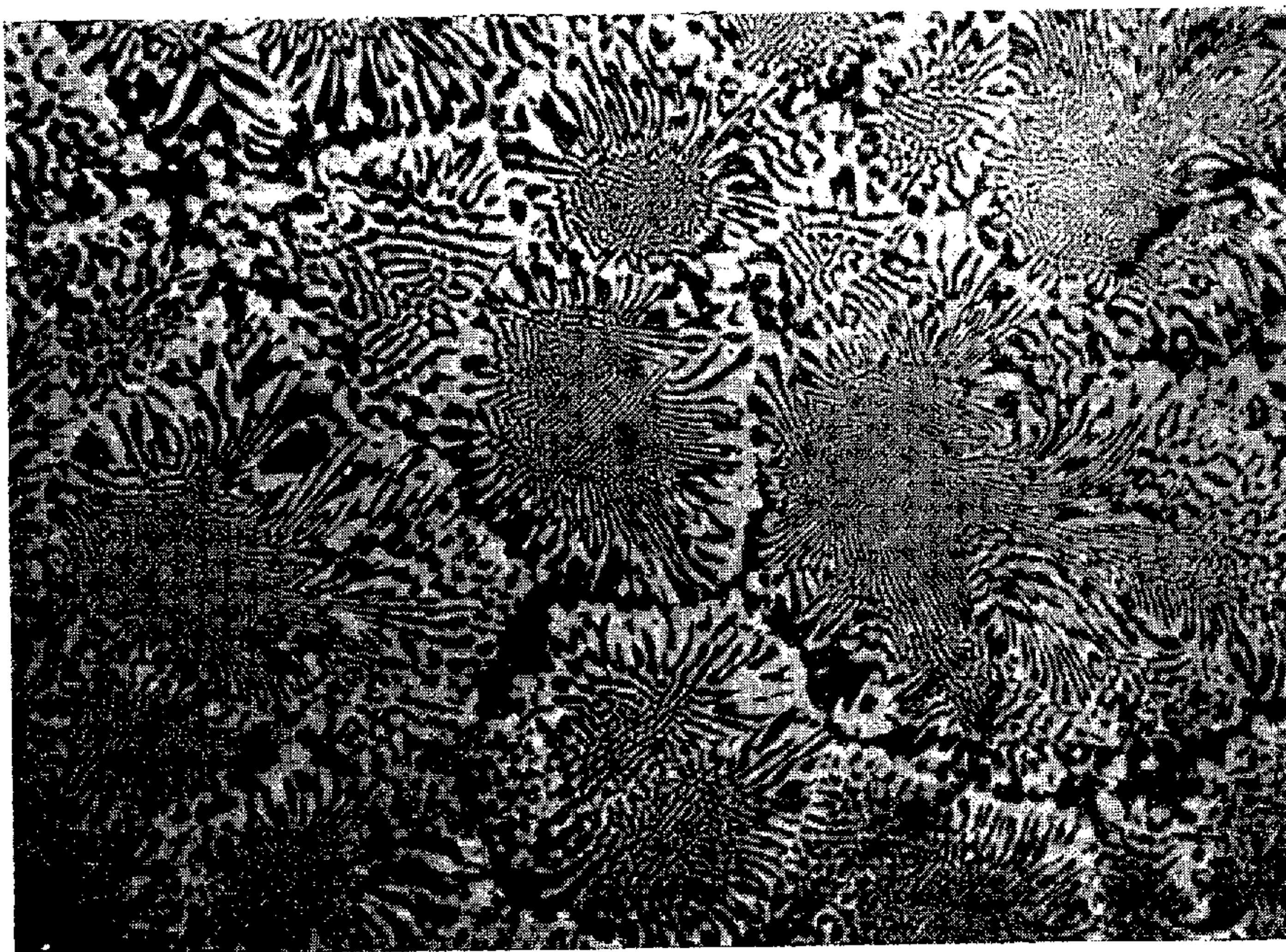


Fig. 3.

C'est ainsi que l'eutectique UO_2-UN a la composition moléculaire 50 % de UO_2 pour 50 % de UN (*fig.* 1). La phase grise est UO_2, la phase claire

est UN. Les rayons X indiquent la présence des seules phases UO_2 et UN.

Le point de fusion se situe aux alentours de 2 200°C. Les solutions solides limites sont, soit très réduites, soit inexistantes.

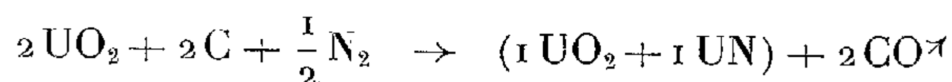
L'eutectique ThO_2-ThN a la composition moléculaire 15 % ThO_2, 85 % ThN (*fig.* 2) : ThN est la phase claire.

L'eutectique ThO_2-UN a la composition moléculaire 25 % ThO_2, 75 % UN (*fig.* 3); UN est la phase claire.

La fusion simultanée sous azote de l'oxyde et du métal du nitrure, modifie considérablement le comportement sous l'arc de l'oxyde seul ou du nitrure seul. En effet, les mélanges eutectiques ayant des points de fusion inférieurs à ceux de leurs composants, la température moins élevée minimise les phénomènes de vaporisation de l'oxyde et de dissociation du nitrure.

Certains systèmes oxyde-nitrure donnent lieu, au cours de la fusion, à une réaction d'échange entre oxygène et azote, suivant le bilan énergétique de la réaction. Ainsi l'oxyde UO_2 et le thorium fondus en proportions convenables sous azote, conduisent à l'eutectique ThO_2-UN déjà signalé.

Dans le cas particulier des systèmes XO_2/XN (oxyde et nitrure d'un même métal), il est possible de partir d'un mélange oxyde-carbone et de le fondre sous azote. Le carbone présent réduit l'oxyde avec formation de CO et libération du métal, qui se nitrure et forme l'eutectique avec l'oxyde non réduit; par exemple, le mélange $2\,UO_2 + 2C$ fondu sous azote conduit à l'eutectique équimoléculaire $1\,UO_2$ pour 1 UN,



$$2\,UO_2 + 2\,C + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow (1\,UO_2 + 1\,UN) + 2\,CO\uparrow$$

Le produit obtenu est libre de carbone dissous ou combiné. Il en est de même quand on fond à l'arc sous azote des mélanges, soit d'oxyde XO_2 et de carbure XC, soit d'oxyde XO_2 et de solutions solides X (C, N).

L'étude des propriétés physiques de ces constituants nouveaux est en cours. Un article détaillé paraîtra prochainement dans les revues spécialisées.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de carbure de bore au four solaire.* Note (*) de MM. **Guy Vuillard** et **Albert Luque**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des pastilles de mélange de bore et de graphite en proportion déterminée sont traitées au four solaire, sous vide, pendant une dizaine de minutes. Dans la poudre abrasive obtenue, l'étude par diffraction des rayons X a permis d'identifier les constituants décrits dans les travaux récents dont le principal est représenté par B_4C.

La formation du carbure de bore nécessite des températures élevées. Glaser et Moskowitz [1], par traitement à 2 000°C de mélange de bore et de graphite, n'ont pas pu mettre en évidence de composé défini. Il est vraisemblable que le bore ne réagit convenablement qu'à l'état liquide donc entre 2 100 et 2 500°C environ. Les travaux de Allen [2], Zdanov et coll. [3], Samsonov et Zuravljev [4], Lenzi et Pellegrini [5] paraissent concorder sur un point : un traitement du carbure de bore à température supérieure à 2 200°C détermine une évolution vers la phase la plus dure et la plus adhérente, celle qu'on considère depuis le Mémoire de Ridgway [6] comme répondant à la formule B_4C. C'est d'ailleurs dans cette même phase cristalline que Clark et Hoard [7] ont mis en évidence le motif atomique $B_{12}C_3$ comprenant 3 at. de carbone contigüs en ligne droite. Il faut ajouter que plusieurs auteurs se référant au diagramme de phase tracé par Meerson et Samsonov [8] considèrent que B_4C subit une décomposition péritectique à 2 200°C, ce qui conduit à n'utiliser qu'avec précaution des températures plus élevées.

Après avoir installé un four solaire très simple, travaillant sous vide et dont le creuset a son ouverture dirigée vers le bas, il nous a paru que la synthèse du carbure de bore était justement l'une des préparations réalisables avec ce dispositif.

L'appareil de captation est un projecteur de D.C.A. doté d'un miroir parabolique en verre argenté de 1,50 m de diamètre et dont l'angle d'ouverture atteint 130°. L'enceinte à vide est un ballon en verre pyrex de 3 l. Le vide maintenu par une pompe à palettes à deux étages est de l'ordre de 0,1 mm de mercure. L'image du Soleil, dont le diamètre minimal est de 6 mm, reçoit 1,3 kW au maximum. Cette énergie pénètre dans un creuset cylindrique de 12 mm de diamètre tourné dans une baguette de graphite pur (*fig.* 1); dans le bouchon de graphite, un diaphragme est taillé avec précision pour laisser entrer la totalité du rayonnement concentré.

Le mélange, comprenant 5 at. de bore pour 1 at. de graphite, lié par quelques gouttes de benzène, est comprimé en pastilles ayant la forme voulue pour s'adapter exactement au fond du creuset et intercepter alors directement le faisceau incident par sa face antérieure. La manœuvre du projecteur par l'expérimentateur permet de suivre le Soleil en mainte-

nant son image en coïncidence avec le diaphragme pendant 10 à 15 mn. Les meilleurs résultats furent obtenus par temps clair et degré d'humidité faible, entre 10 et 13 h, après 10 mn de pose. Une prolongation du chauffage est défavorable, surtout à cause de la volatilisation des constituants.

Quel que soit le mode opératoire, la pastille traitée présente un résultat assez inégal. On constate d'abord une érosion importante sur la face antérieure, correspondant à une perte de 10 à 20 %, ensuite une stratification du reste de la pastille en couches régulières.

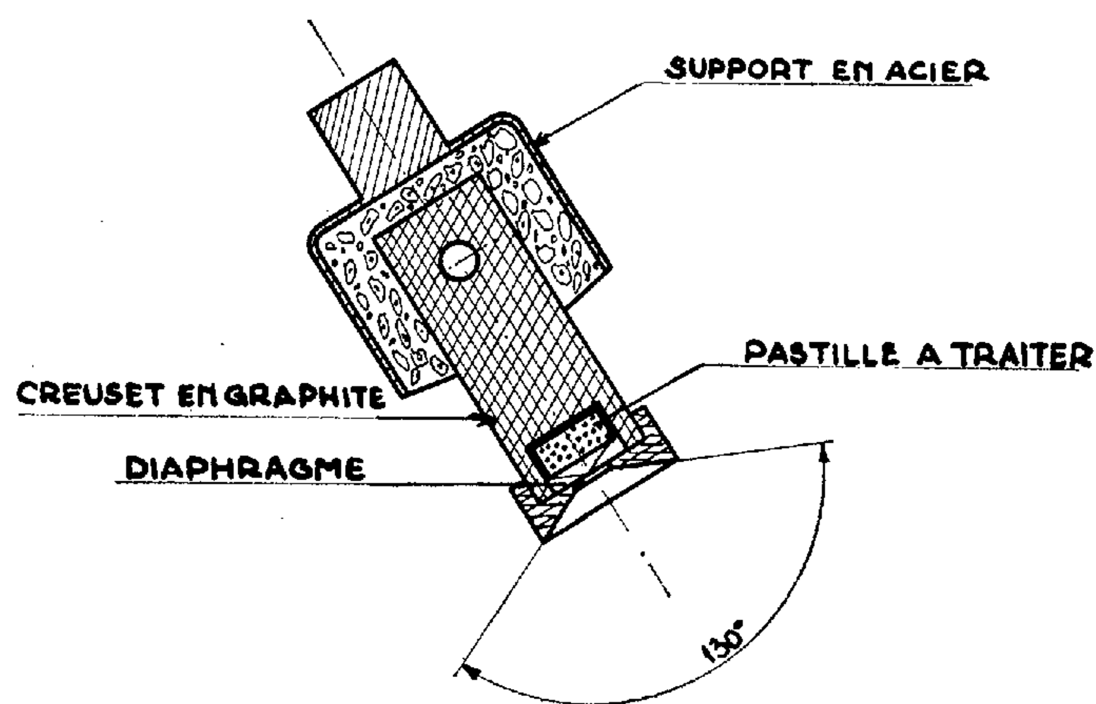


Fig. 1. — Creuset en position normale de traitement.

Sous une pellicule contenant des traces d'anhydride borique, on trouve un produit d'aspect brillant, noir, formé de grains de dimensions nettement inférieures à 1/10e de millimètre, qui se distingue facilement des résidus de graphite et de bore constituant les couches les plus éloignées.

La couche riche en carbure de bore est traitée pendant 4 h dans l'acide nitrique bouillant, puis lavée abondamment à l'eau chaude et séchée à l'étuve. Cette purification abandonne des grains d'une extrême dureté, rayant facilement le corindon, que nous avons identifié aux rayons X comme une forme de carbure de bore.

Étant donné les petites quantités de produit qu'on peut ainsi séparer et considérer comme appartenant à une même phase, seule la méthode du diagramme Debye-Scherrer sur film a été utilisée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Ces résultats montrent que le carbure de bore que nous avons préparé s'identifie très convenablement avec celui qu'Allen représente par B_4C; mais que, d'autre part, la coïncidence avec les raies de B_7C est assez bonne aussi. L'étroite parenté entre les deux types de cristaux n'a rien de surprenant puisque plusieurs auteurs, après Allen, ont montré qu'on passe de B_4C à B_7C par une série de solutions solides. A la limite, il faut admettre que dans huit motifs $B_{12}C_3$, 9 at. de bore ont été substitués à 9 at. de carbone

TABLEAU I.

Diagramme de poudre d'un échantillon de carbure de bore.

	Nos mesures.		Mesures de R. D. Allen.		
				Intervalles (Å) attribués à	
Plans réticulaires.	Intensité des raies.	Intervalles observés (Å).	Intensité d'après Allen.	B_4C.	B_7C.
101	Faible	4,55	3	4,49	4,55
003	Assez faible	4,055	4	4,02	4,06
012	Forte	3,81	7	3,78	3,82
110	Faible	2,83	3	2,81	2,83
104	Forte	2,59	8	2,57	2,59
021	Très forte	2,398	10	2,38	2,41
006	Très faible	2,03	1	2,02	-
211	»	1,82	1	1,82	-
205	Faible	1,655	3	1,714	1,730
107	»	1,613	1	1,628	-
303	»	1,475	2	1,505	1,519
125	»	1,466	3	1,463	1,477
018	»	1,411	3	1,446	1,455
127	»	1,365	3	1,407	-

pour former 15 B_7C. Les nouveaux atomes de bore sont alors en position centrale. Du fait de leur trivalence, l'énergie de liaison entre chaîne triatomique et entourage à 12 at. de bore est moins grande. En conséquence, les intervalles entre plans réticulaires ont augmenté sans qu'il y ait effectivement changement de phase cristalline.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) F. W. GLASER, D. MOSKOWITZ et B. POST, *J. Appl. Phys., U. S. A.*, 24, 1953, p. 731.
(2) R. D. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3582.
(3) G. S. ZDANOV, G. A. MEERSON, N. N. ZURAVLJEV et C. V. SAMSONOV, *Z. fiz. Khim S.S.S.R.*, 28, 1954, p. 1076.
(4) G. V. SAMSONOV, N. N. ZURAVLJEV et I. G. AMNUEL, *Fiz. Metal. Metalloved S.S.S.R.*, 3, 1956, p. 309.
(5) D. LENZI et P. L. PELLEGRINI, *Gazz. chim. ital.*, 89, 1959, p. 1525.
(6) R. R. RIDGWAY, *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, 66, 1934, p. 117.
(7) H. K. CLARK et J. L. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2115.
(8) G. A. MEERSON et G. V. SAMSONOV, *Inst. Obshch. neorg. khim., Isvest. fiz. Khim. nal.*, Moscou, 22, 1953, p. 92.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences et Institut de l'Énergie solaire de l'Université d'Alger.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le comportement polarographique et spectrophotométrique de certains dérivés nitrés du pyrrole.* Note de MM. **Pierre Fournari**, **Maurice Person** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse des nitro N-méthyl pyrrole aldéhydes isomères et de leurs dérivés. Étude polarographique et spectrophotométrique comparées de ces composés et des dérivés non méthylés correspondants.

Des résultats préliminaires [1], [2], [3] ont montré des comportements physicochimiques anormaux pour les nitropyrrole aldéhydes et les acides correspondants. Pour tenter une interprétation générale de ces anomalies nous avons étudié parallèlement ces différents dérivés et leurs homologues N-méthylés.

Les nitropyrrole aldéhydes N-méthylés non encore connus ont été obtenus par action du sulfate de méthyle sur les dérivés pyrroliques correspondants [3] en présence d'éthylate de sodium.

Le méthyl-1 nitro-4 pyrrole aldéhyde-2 ($C_6H_6O_3N_2$) fond à 158-160°, oxime ($C_6H_7O_3N_3$) F 180°, thiosemicarbazone ($C_7H_9O_2N_4S$) F 290°.

Le méthyl-1 nitro-5 pyrrole aldéhyde-2 fond à 69-70°, oxime F 195°, thiosemicarbazone F_{inst} 232-234°.

Ces aldéhydes ont pu être transformés respectivement en acides correspondants.

Polarographie des aldéhydes et des acides nitrés. — La méthylation à l'azote a généralement peu d'influence sur la valeur du potentiel de demi-vague de la vague à 4 F du groupement nitré. Toutefois, cette substitution facilite la réduction au-delà de pH 12 pour les dérivés 5, et entre pH 4 et 7 pour l'acide nitré en 4.

L'évolution morphologique de la vague à 4 F des deux aldéhydes nitrés en 5 est nettement différente. La vague du dérivé N-méthylé est scindée entre pH 2 et 6. Ce comportement rappelle celui déjà signalé [6], [7] pour certains aldéhydes analogues. Il peut s'interpréter dans l'hypothèse d'un équilibre d'hydratation. L'absence anormale de scission pour le dérivé non méthylé serait alors attribuable, soit à une inhibition de l'hydratation consécutive à une chélation, soit plutôt à la structure particulière de ce composé [3].

L'anomalie observée [2] dans le comportement polarographique du mélange des deux acides nitro-4 et nitro-5 pyrrole carboxylique-2 ne se retrouve pas pour les dérivés N-méthylés. Ceci est en accord avec l'interprétation du phénomène qui a été proposée : adsorption sélective de l'acide nitro-5 pyrrole carboxylique-2.

L'acide phénylacétique des tampons de Prideaux et Ward repousse

également la vague des dérivés méthylés pour des valeurs du pH inférieures à 5. Ce phénomène est dû à l'adsorption de la forme non dissociée de l'acide phénylacétique (pK 4,3). En effet, au-delà du pH 5 l'abaissement de la courbe électrocapillaire produit par l'acide phénylacétique ([2]) devient insignifiant.

Absorption dans l'ultraviolet des aldéhydes nitrés. — La solution aqueuse du nitro-5 pyrrole aldéhyde-2 suit la loi de Beer dans le domaine de concentration 10^{-5}-10^{-3} mol/l, mais en milieu éthylique on observe une évolution importante du spectre d'absorption en fonction de la molarité. La présence de points isobestiques (2 480, 2 890 et 3 460 Å) révèle l'existence d'un équilibre entre deux formes : la forme I prédominant à des concentrations supérieures à $1,5.10^{-5}$ mol/l, la forme II à des concentrations supérieures à 10^{-3} mol/l. En milieu aqueux tamponné on observe une évolution identique à la précédente en fonction du pH : la forme I existant en milieu acide ($1,5 \leq pH \leq 5,3$), la forme II en milieu basique ($8 \leq pH \leq 10$). L'évolution spectrale qui se manifeste dans le domaine $5,3 < pH < 8$ conduit à la détermination du pK de l'équilibre (pK 6,85).

Par contre, l'absorption en milieu tamponné du méthyl-1 nitro-5 pyrrole aldéhyde-2 fournit un spectre unique entre pH 1 et 10 très voisin de celui du dérivé non méthylé en milieu acide. Ces résultats permettent d'attribuer le comportement observé dans les mélanges tampons à la présence de l'hydrogène iminique.

A une température donnée et en milieu éthylique, le nitro-4 pyrrole aldéhyde-2 ne présente plus l'anomalie spectrale de son isomère 5 en fonction de la concentration. En milieu aqueux tamponné on retrouve une évolution du spectre attribuable à l'équilibre acidobasique (pK 9,3). Cette évolution n'a pas lieu pour le dérivé N-méthylé correspondant.

La différence de pK entre les deux dérivés 4 et 5 est compatible avec l'influence électronique respective des groupes nitrés.

Signalons enfin un effet bathochrome et hyperchrome notable produit par une élévation de température sur le spectre du nitro-4 pyrrole aldéhyde-2 en milieu éthylique. Ce phénomène est parfaitement réversible.

Des résultats comparables ont été obtenus pour les nitro-2 et les dinitro-2.4 et 2.5 pyrroles ([8]). Les résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

([1]) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1184.
([2]) M. Person et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2532.
([3]) P. Fournari, *Thèse*, Dijon, n° 53, 1961.
([4]) Anderson, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 25.
([5]) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2003.
([6]) J. Tirouflet, *IIe Congrès International de Polarographie*, Cambridge, 1959; *Advances in Polarography*, Pergamon Press, 1960, vol. 2, p. 755.
([7]) Stradins et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 129, 1959, p. 819.
([8]) Novikov et coll., *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel khim Nauk*, 8, 1959, p. 1438.

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les alcaloïdes puriques comme sensibilisateurs de l'action de quelques cytostatiques sur la caryocinèse végétale.* Note (*) de M. **Démetre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marguerite Constantinesco**, **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et M. **Vasile Stoenesco**, présentée par M. René Souèges.

L'action de certains cytostatiques des trois groupes des alkylants, antimitotiques et antimétabolites a été envisagée en présence de caféine et d'autres dérivés puriques. Les résultats obtenus sont condensés, *in fine*, ici même. Une méthode de contrôle des agents alkylants employés en thérapeutique a pu être mise au point.

De nombreuses recherches ont récemment prouvé que les substances à noyau purique, en fonction de la nature chimique et de la position de substituants attachés à ce noyau, peuvent exercer des influences multiples sur la cellule végétale ([1]), ([2]). Ces données nous ont incités à poursuivre sur la cellule végétale l'action de quelques cytostatiques en association avec les alcaloïdes puriques.

Les cytostatiques, selon leur mode d'action, peuvent être divisés en trois groupes ([3]), ([4]) : *poisons cellulaires non spécifiques* ou *agents alkylants*, *antimitotiques* et *antimétabolites*. Dans nos recherches nous avons étudié : la sarcolysine (U. R. S. S.) ([5]), ([6]), le *dopan* (U. R. S. S.) ([5]), le *T. E. M.* (Hœchst) et le produit *Bayer* E 39 comme agents alkylants, la mercaptopurine comme antimétabolite et la *colchicine* comme antimitotique.

Toutes les expériences ont été effectuées sur les méristèmes radiculaires de Blé en utilisant la technique indiquée antérieurement.

Les résultats obtenus sont les suivants :

L'examen microscopique des racines introduites dans une solution aqueuse à 0,01-0,02 g % de caféine, à l'exception de rares cellules binucléées ne révèle, même après sept jours d'action, aucune altération des images mitotiques (*fig.* 1 *a*).

De même, les racines qui ont séjourné dans une solution aqueuse à 0,004-0,006 g % de sarcolysine, ou à 0,003-0,006 g % de dopan, ou à 0,005-0,001 g % de T. E. M., ou encore à 0,00015-0,0002 g % de Bayer E 39 ne présentent pas des altérations des phases caryocinétiques (*fig.* 1 *b* et *c*).

Au contraire, les racines de Blé placées dans une solution à 0,01-0,02 g % de caféine à laquelle on a ajouté, soit 0,004-0,006 g % de sarcolysine, soit 0,003-0,006 g % de dopan, soit 0,0005-0,001 g % de T. E. M., ou soit 0,00015-0,0002 g % de Bayer E 39 présentent des altérations profondes des mitoses à un degré d'autant plus élevé que les racines ont séjourné un temps plus long dans la solution.

L'effet du cytostatique, en présence de la caféine, se manifeste dans la première étape (6 à 36 h d'action) par un arrêt prolongé de la mitose en métaphase avec rupture des chromosomes. Les chromosomes sont, soit

répartis sans ordre dans tout le corps cellulaire, soit tassés. L'altération des chromosomes et aussi celle du développement de la mitose s'observent pendant l'anaphase et la télophase (*fig.* 1 *d-f*).

Dans l'étape suivante (36 à 72 h de contact) on observe une dégénérescence des noyaux et enfin leur disparition.

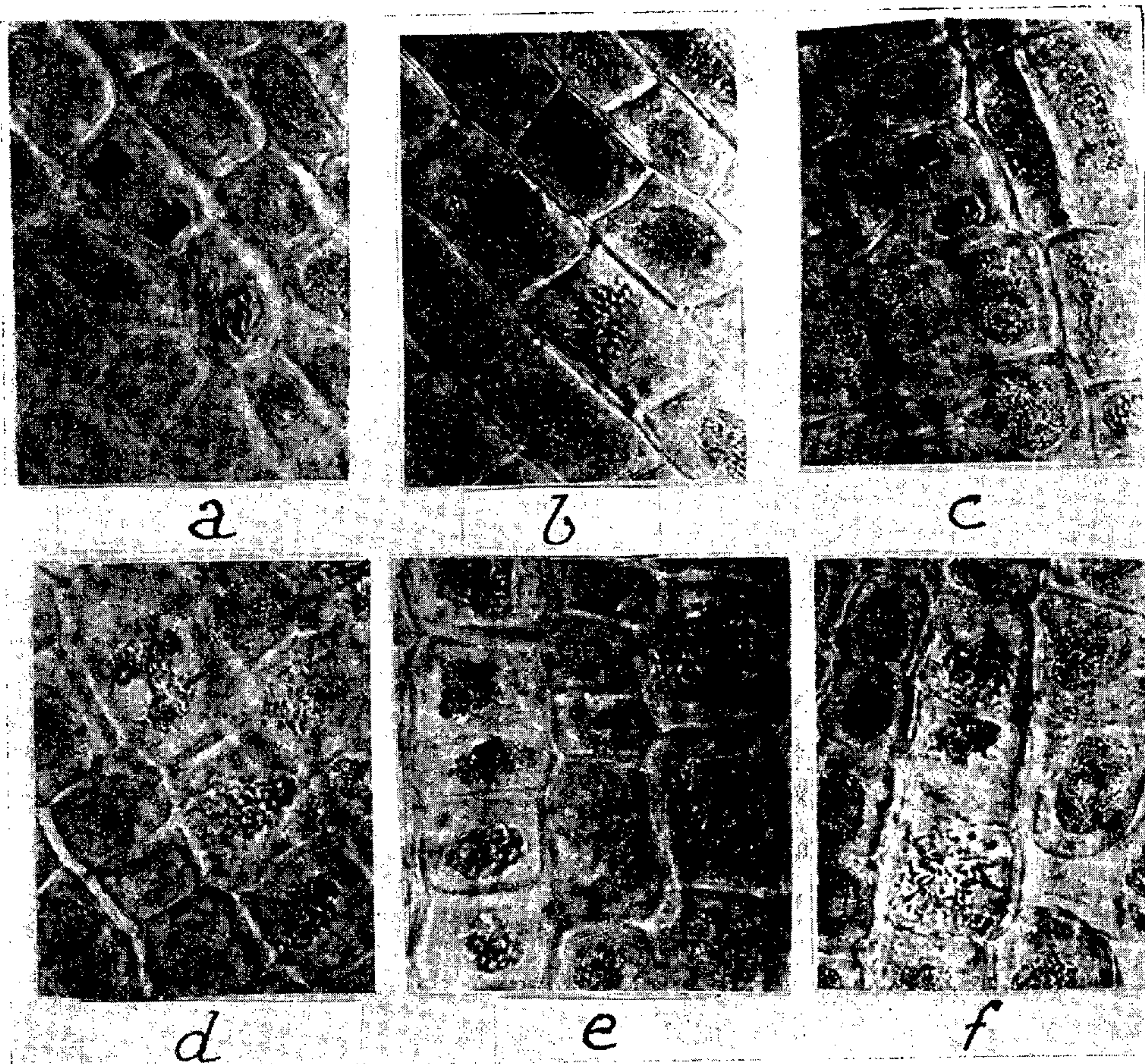


Fig. 1. — Images de mitoses dans les cellules des méristèmes radiculaires de Blé placés pendant 24 h dans : *a*. solution 0,02 g % de caféine; *b*. solution 0,000167 g % de Bayer E 39; *c*. solution 0,00075 g % de T. E. M.; *d*. solution 0,02 g % de caféine et 0,005 g % de sarcolysine; *e*. solution 0,02 g % de caféine et 0,005 g % de dopan; *f*. solution 0,02 g % de caféine et 0,000167 g % de Bayer E 39.
(Carmin acétique; G × 560.)

On sait que les agents alkylants provoquent des lésions biochimiques, dénaturant plus spécialement l'acide désoxyribonucléique en perturbant les divisions mitotiques ([8]). En effet, nous avons constaté que chacun des quatre cytostatiques étudiés, à des concentrations plus fortes, est capable de provoquer seul certaines altérations des chromosomes des racines de Blé.

Dans une Note antérieure (7) nous avons signalé que, parmi les huit dérivés de la caféine à action stathmodiérétique étudiés par nous, il y avait des dérivés plus actifs que la caféine; par contre, aucun de ces dérivés ne sensibilise la division mitotique des racines de Blé à l'action des agents alkylants. En général, tous les huit dérivés de la caféine se sont montrés dépourvus de cette propriété de la caféine.

Nous avons constaté aussi que ni la xanthine, ni l'adénine ne sensibilisent la cellule végétale à l'influence des agents alkylants.

La théobromine à 0,05-0,06 g % et la théophylline à 0,025-0,03 g % renforcent comme la caféine l'activité des poisons cellulaires non spécifiques sur le noyau végétal.

Les mêmes expériences faites avec la mercaptopurine et avec la colchicine nous ont montré que les alcaloïdes puriques n'exercent aucune influence sur l'activité de ces cytostatiques. Ces faits prouvent que le mécanisme d'action des substances anticancéreuses sur la multiplication cellulaire diffère d'un groupe de cytostatiques à l'autre.

Les données de nos recherches nous ont permis de mettre au point une méthode phytobiologique de contrôle des agents alkylants employés en thérapeutique. En outre, nous considérons que ces données peuvent présenter quelque intérêt pour le problème de la chimiothérapie anticancéreuse.

L'ensemble de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les alcaloïdes puriques en concentrations faibles sensibilisent la division mitotique des racines de Blé à l'action des agents alkylants utilisés dans la thérapie du cancer.

2° Cette propriété des alcaloïdes puriques est conditionnée par l'existence, dans leur molécule, du noyau purique, par les groupements $—CH_3$ attachés à ce noyau, ainsi que par l'atome d'hydrogène du C_8.

(*) Séance du 21 août 1961.

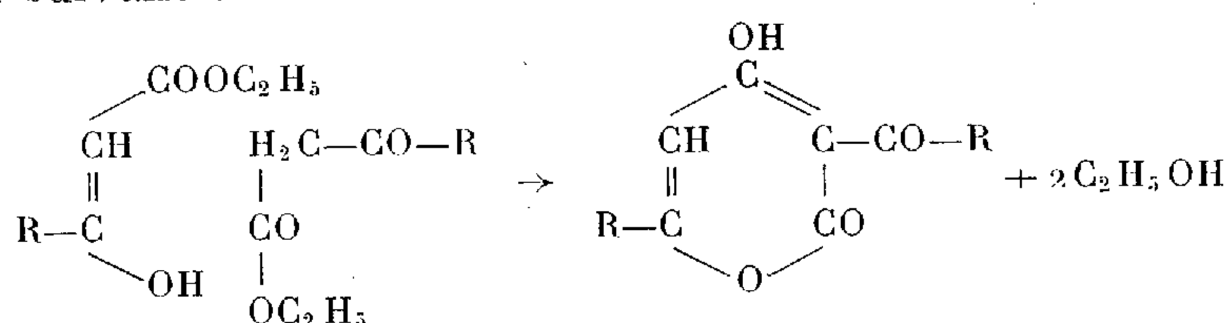
(1) C. O. MILLER et F. SKOOG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1375.
(2) C. A. APFFEL, *Biol. Méd.*, 48, 1959, p. 323.
(3) A. CERLETTI, H. EMMENEGER et H. STÄHELIN, *Acta pharmacol.*, 12, 1959, p. 103.
(4) H. STÄHLE, *Deut. Apot. Z.*, 100, 1960, p. 205.
(5) I. N. PEREVODCHIKOVA et N. N. BLOKHIN, *Amino Acids and Peptides with Antimetabolic Activity*, J. A. Churchill, London, 1re édition, 1958, p. 110-115.
(6) F. L. LARIONOV et P. Z. SOPHINA, *Dokl. Acad. Nauk. S. S. S. R.*, 114, 1957, p. 1070.
(7) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 176.
(8) A. RAVINA et PH. ELOY, *Presse médicale*, 68, 1960, p. 1789.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av.-Sănătescu*, 48, *Bucarest, Roumanie.*

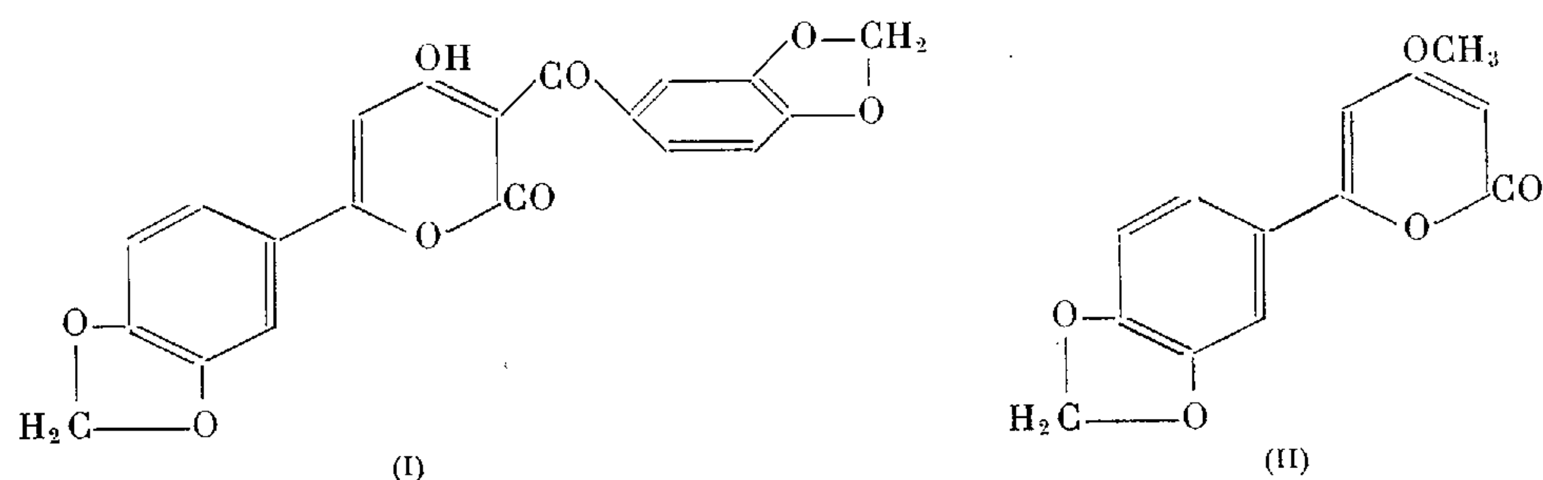
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Synthèse de la méthoxy-4-paracotoïne, pyrone isolée du bois de rose.* Note (*) de M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

La synthèse de cette substance naturelle, rendue délicate par la présence d'un groupement dioxyméthylène, a été réalisée par l'intermédiaire de deux pyrones originales.

Depuis les travaux de Feist [1] et de Collie [2] on sait qu'en distillant certains esters β-cétoniques on obtient une fraction résiduelle qui est une hydroxy-4-α-pyrone substituée en 3,6 se formant par dimérisation selon le schéma suivant :



La dimérisation du pipéronylacétate d'éthyle qui, à notre connaissance, n'avait pas été étudiée devait donc conduire à la pipéronoyl-3-hydroxy-4-pipéronyl-6-α-pyrone (I) que nous nous sommes proposé d'utiliser pour la synthèse de la méthoxy-4-paracotoïne (II) isolée du bois de rose de l'Amazone (*Aniba Duckei* Kostermans) par Mors, Gottlieb et Djerassi [3].



(I) (II)

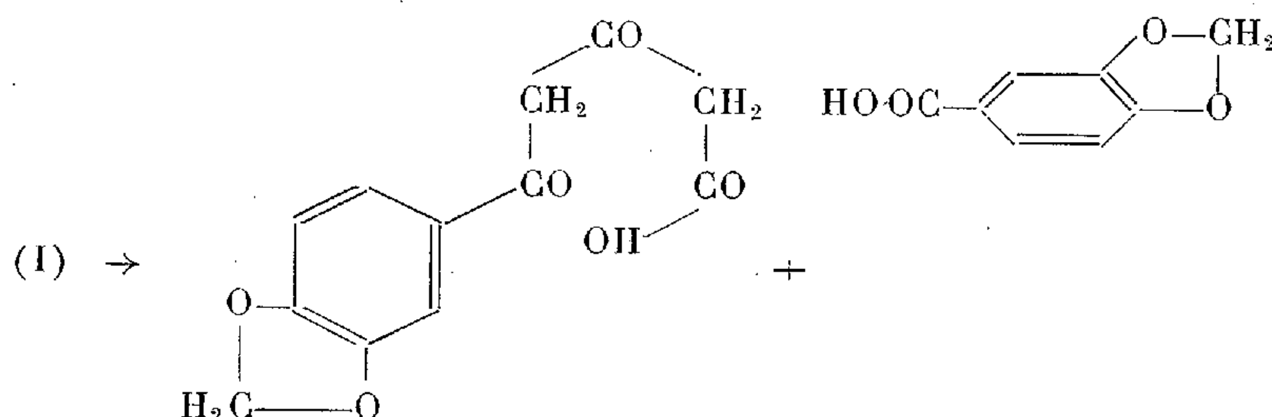
Le pipéronylacétate d'éthyle qui se présente sous forme de cristaux F 42-43° [4], doit être porté vers 240° pour que la condensation s'effectue. La masse réactionnelle refroidie, abondamment lavée à l'éther, donne une poudre microcristalline jaune, guère soluble que dans la pyridine, le chloroforme, l'acide acétique et les solutions alcalines. Par sublimation de cette poudre on obtient de belles aiguilles dorées F 262-263°, répondant à la formule $C_{20}H_{12}O_8$; calculé %, C 63,16; H 3,18; trouvé %, C 63,02; H 3,23.

Nous n'avons pas réussi à provoquer directement une coupure au niveau de la cétone extranucléaire par action de l'acide sulfurique concentré chaud selon Collie [5] ou Arndt et coll. [6]. Par contre, une attaque alcaline nous a donné des résultats intéressants.

En maintenant à reflux une solution éthanolique d'éthylate de sodium dans laquelle notre produit a été dissous, une substance floconneuse se sépare rapidement qui est reprise dans de l'eau distillée et reprécipitée par addition d'acide chlorhydrique. Une solution méthanolique de ce dernier précipité abandonne successivement des cristaux F 135-137°, puis des cristaux F 233-235°, rapidement identifiés à l'acide pipéronylique.

La fraction F 135-137° répond à la formule $C_{12}H_{10}O_6$, calculé %, C 57,60; H 4,03; trouvé %, C 57,79; H 4,48, et s'identifie au dioxo-3,5-pipéronyl-5-pentanoïque obtenu par Mors, Gottlieb et Djerassi ([3]) en dégradant la méthoxy-4-paracotoïne par la potasse éthanolique. En effet, elle se décarboxyle par simple ébullition dans l'éthanol aqueux pour donner de la pipéronyl-1-butanedione-1,3 F 91-92°, $C_{11}H_{10}O_4$, calculé %, C 64,07; H 4,89; trouvé %, C 64,20; H 4,84.

Le bilan de la dégradation alcaline, schématisé ci-après, laisse déjà apparaître la constitution de la pyrone (I)



Pour confirmer la structure de (I) il nous reste à démontrer que la chaîne latérale du dioxo-3,5-pipéronyl-5-pentanoïque constitue un cycle potentiel qui peut se refermer avec énolisation des fonctions cétone. En fait, cette cyclisation s'effectue classiquement dans de l'acide polyphosphorique. Après un traitement par le charbon et une cristallisation dans l'éthanol on obtient de fines aiguilles incolores F 255-257°, $C_{12}H_8O_5$, calculé %, C 62,07; H 3,47; trouvé %, C 62,18; H 3,82. Cette substance, non encore décrite, est bien l'hydroxy-4-pipéronyl-6-α-pyrone puisqu'en la méthylant par le diazométhane on obtient la méthoxy-4-paracotoïne (II) F 221-222°, $C_{13}H_{10}O_5$, calculé %, C 63,41; H 4,09; OCH_3 12,73; trouvé %, C 63,42; H 4,24; OCH_3 12,3, dont le point de fusion en mélange avec de la méthoxy-4-paracotoïne naturelle ([7]) n'est pas abaissé.

(*) Séance du 16 août 1961.

([1]) F. Feist, *Ann.*, 257, 1890, p. 253.
([2]) J. N. Collie, *J. Chem. Soc.*, 59, 1891, p. 179.
([3]) W. B. Mors, O. R. Gottlieb et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4507.
([4]) A. Resplandy et C. Mentzer, *Ann. Pharm. Fr.*, 18, 1960, p. 528.
([5]) J. N. Collie, *J. Chem. Soc.*, 59, 1891, p. 609.
([6]) F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz et E. Aron, *Ber.*, 69, 1936, p. 2373.
([7]) G. Combes, Travaux inédits.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Mesure de la consommation locale d'oxygène sur la paroi interne de l'oreillette droite en contraction d'un Mammifère.* Note de MM. **Klaus Kunze**, **Dietrich W. Lübbers** et **Boris Rybak**, présentée par M. Léon Binet.

La consommation d'oxygène (A) d'un organe ou d'un tissu isolé peut être mesurée selon le cas, soit par perfusion en appliquant le principe de Fick (consommation d'oxygène = débit du liquide de perfusion × différence artério-veineuse du taux d'oxygène), soit sans perfusion en dosant manométriquement ou polarographiquement la diminution du taux d'oxygène dans le milieu gazeux ou liquide environnant. Les multiples possiblités qu'offre la physiologie endocavitaire directe [1] permettent en particulier d'examiner l'hétérogénéité morphophysiologique des structures internes du cœur en mouvement et notamment de dresser la carte de l'activité oxydative globale en chaque point de l'endocarde. Or deux zones sont spécialement importantes à comparer : la zone automatogène de l'oreillette droite et la zone musculaire de cette oreillette de façon à établir en termes quantitatifs leurs caractéristiques biochimiques différen-

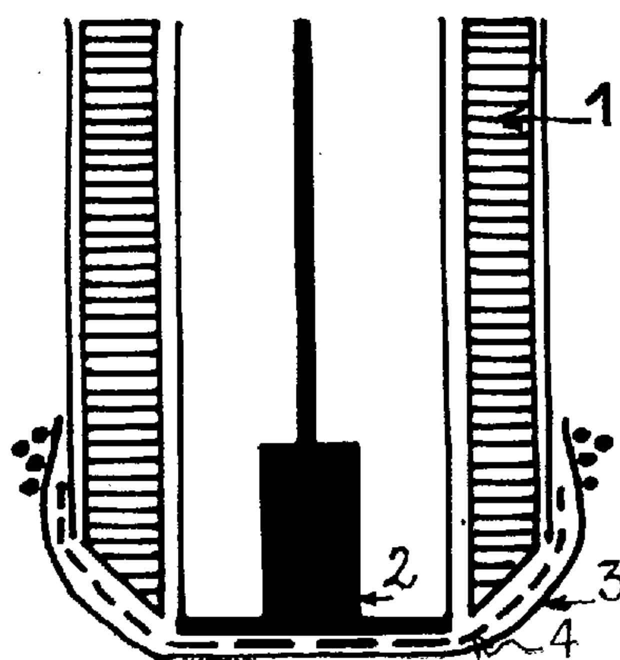


Fig. 1.

Fig. 1. — Coupe sagittale de l'électrode utilisée.
1, électrode de référence Ag/Ag Cl; 2, fil de l'électrode de platine engainé de verre; 3, membrane de teflon de 12 μ d'épaisseur; 4, membrane de cuprophan de 12 μ d'épaisseur.

tielles si essentielles à connaître. A cet égard nous avons mis en œuvre une électrode de platine construite sur le principe de Clark [2] qui permet de suivre la décroissance de p_{O_2} tissulaire à mesure que le tissu consomme l'oxygène dissous. La consommation d'oxygène est alors donnée par l'expression $A = \alpha \Delta p_{O_2}$, où α représente le coefficient de solubilité de

l'oxygène et Δp_{O_2} la diminution de p_{O_2}, de sorte que pour le calcul il faut connaître la p_{O_2} en termes absolus. La calibration de l'électrode est faite en utilisant trois mélanges gazeux dont les teneurs différentes en oxygène sont mesurées à l'aide de l'appareil de Scholander; les courbes obtenues doivent être des lignes droites passant par l'origine sinon l'électrode est à nettoyer.

Le cœur de Mouton — dont le tissu nodal est favorablement situé en surface endocardiaque — est prélevé et transporté des abattoirs au laboratoire comme il a été indiqué ([3]); l'oreillette droite est séparée du reste du cœur et aussitôt plongée dans la solution de Tyrode ($\theta \# 16°C$) d'une cuve dans le fond de paraffine de laquelle est ménagée une arrivée d'oxygène

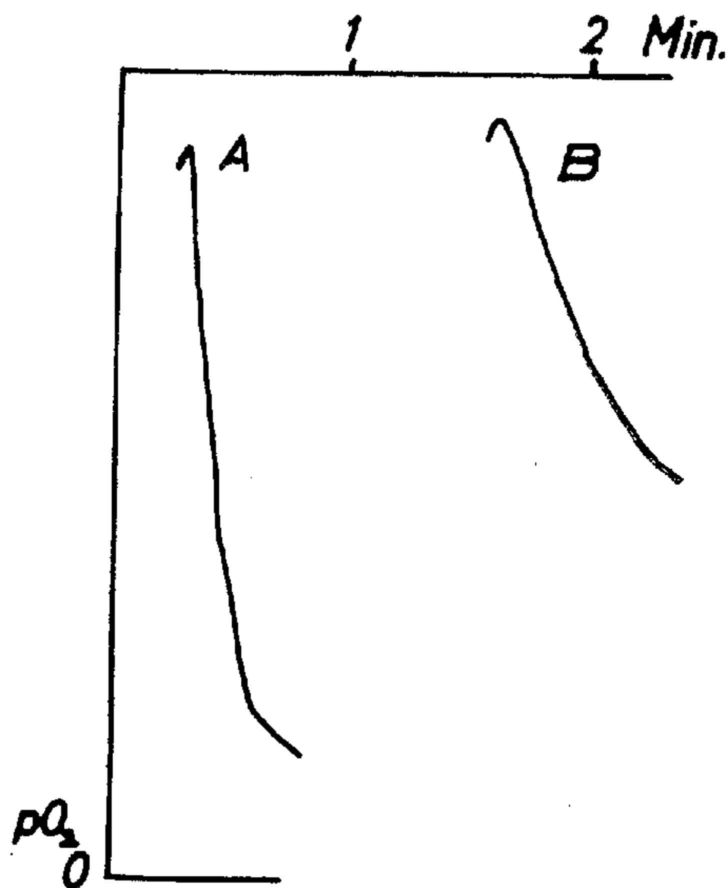


Fig. 2.

Fig. 2. — Décroissance de p_{O_2} consécutive à la consommation d'oxygène de la paroi musculaire (A) et du nœud de Keith et Flack (B) d'une oreillette de Mouton.

au travers d'une pastille de verre fritté. L'oreillette est alors ouverte en respectant évidemment la zone de Keith et Flack et elle est étalée sous tension d'épingles puis lentement réchauffée par irradiation lumineuse jusqu'à 35-37°C de façon à induire des contractions régulières. Perpendiculairement à la tangente du point myocardique choisi on dispose alors l'électrode dont on remarquera (*fig.* 1) que la partie sensible de platine est entourée d'une gaine de verre suffisamment épaisse ($\# 1$ mm) pour empêcher toute diffusion d'oxygène du milieu ambiant vers le fil de platine de sorte que seule la petite surface tissulaire qui se trouve sous l'extrémité de ce fil intervient pour déterminer la p_{O_2}. Le bullage d'oxygène est interrompu pendant la courte durée de la mesure et rétabli aussitôt après.

A t_0 la surface interne de l'oreillette présente une p_{O_2} de 100 %. La pente de diminution de p_{O_2} est ainsi proportionnelle à la consommation d'oxygène de cette aire myocardique. La figure 2 montre que dans la zone du nœud de Keith et Flack la respiration est moins de trois fois celle d'une zone musculaire voisine. Des processus non-oxydatifs doivent donc prédominer au niveau de l'entraîneur du cœur.

(1) B. RYBAK. *A medicina contemporânea*, 76, n° 7, 1958, p. 295.
(2) L. C. CLARK, *Amer. Soc. Art. Int. Organe*, 2, 1956, p. 41.
(3) B. RYBAK, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1574.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

HISTOCHIMIE. — *Recherches histochimiques sur les activités cholinestérasiques spécifique et non spécifique des tubercules quadrijumeaux antérieurs du Rat et de la Souris* [1]. Note (*) de M. **Gilbert Siou**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'activité cholinestérasique décelée histochimiquement au niveau de la zone d'arborisation des fibres optiques, apparaît comme une activité entièrement acétylcholinestérasique, que ne modifient pas les remaniements du tectum opticum entraînés par l'énucléation oculaire.

La zone d'arborisation des fibres optiques au niveau des tubercules quadrijumeaux antérieurs, chez le Rat et la Souris, est le siège d'une activité cholinestérasique importante. Nous avons montré, dans des Communications précédentes [2], que cette activité déjà décelable histochimiquement quelques jours avant l'ouverture de la fente palpébrale, n'est pratiquement pas modifiée par une énucléation oculaire aux stades ultérieurs du développement mais que la même opération réalisée dans les premiers jours suivant la naissance s'oppose à son apparition. Il s'agit donc d'une localisation cholinestérasique dont l'établissement est conditionné par la présence des fibres optiques, mais qui, une fois apparue, subsiste en l'absence de celles-ci, ce qui démontre son siège post-synaptique. La très faible quantité d'enzyme détectée au niveau des corps cellulaires et de la partie proximale des dendrites laisse supposer que la plus grande quantité de la cholinestérase siège dans les dendrites, et se trouve localisée au niveau de leur articulation avec les fibres optiques. Une hypothèse semblable, concernant la localisation synaptique de la cholinestérase a été formulée par Shen, Greenfield et Boell [3] à propos du tectum opticum de la Grenouille. Chez le Poussin, les faits observés par Filogamo [4] le conduisent aussi à admettre que chez cet animal la concentration en cholinestérase du tectum opticum est post-synaptique, mais rien en revanche ne lui paraît imposer l'idée que la présence de cholinestérase, abondante dans les corps cellulaires et les dendrites, soit directement liée à celle de zones synaptiques.

Pour l'étude du mécanisme de la transmission de l'excitation des fibres optiques aux neurones colliculaires, il est évidemment important de connaître la nature exacte de cette activité enzymatique et de préciser s'il s'agit d'un mélange des deux types de cholinestérases, spécifique (acétylcholinestérase) et non spécifique, tel qu'on le trouve au niveau des plaques motrices [5], [6], ou, s'il n'existe au contraire, au niveau du tectum opticum qu'un seul type de cholinestérase. Koelle [7], dans une étude d'ensemble des activités cholinestérasiques du cerveau du Rat, en utilisant comme inhibiteur sélectif le di-iso-propyl-fluorophosphate (DFP), classe les colliculi antérieurs parmi les zones du névraxe présentant une

forte concentration de cholinestérase spécifique. Nous avons entrepris de préciser les caractères de cette activité enzymatique au niveau du tectum opticum en recourant principalement au « Mipafox », dont Holmsted ([6]) a montré qu'il permettait, plus sûrement que le DFP, de distinguer entre les cholinestérases spécifique et non spécifique. Nous avons eu recours aux deux substrats de la méthode de Koelle, l'acétylthiocholine et la butyrylthiocholine. L'ésérine a été utilisée pour établir le caractère cholinestérasique de l'activité. Les incubations ont été faites à 38° dans un milieu tamponné à pH 6. L'ésérine, inhibiteur réversible des cholinestérases a été mélangée au milieu d'incubation, tandis que le « Mipafox », inhibiteur irréversible, qui selon Holmsted permet à 4.10^{-6} M une inhibition pratiquement totale des cholinestérases non spécifiques, a été employé en prétraitement, les coupes y séjournant pendant 30 mn, à 38°, avant de passer dans le bain d'incubation. Les coupes ont été faites, soit à l'aide du microtome à congélation, à 40 μ d'épaisseur, après fixation, durant 4 h, des cerveaux entiers dans le formol neutralisé à 10 % (4 % d'aldéhyde formique) salé ou non, soit au cryostat, à 10 μ d'épaisseur, sans aucune fixation, ce qui permet d'éviter l'action inactivante du formol sur les cholinestérases ([8]).

L'incubation en présence d'acéthylthiocholine de coupes à congélation révèle une activité à partir de 30 mn. Mais l'intensité de la coloration étant très faible, nous avons pratiqué systématiquement des incubations de 2 h (*fig.* 1 et 3). Deux sièges d'activité peuvent être distingués dans ces conditions : le premier correspond à la zone d'arborisation terminale des fibres optiques; le second, surtout apparent dans la moitié postérieure du colliculus, est situé légèrement plus bas, au niveau de la troisième couche décrite par Cajal. Les préparations obtenues avec des coupes faites au cryostat montrent au niveau du tectum des localisations cholinestérasiques identiques.

Même après un temps d'incubation très long (24 h), il n'est apparu avec la butyrylthiocholine aucune activité dans la partie superficielle du tectum. Toutefois, d'autres localisations sont visibles, notamment celle située au niveau de la troisième couche de Cajal, résultat obtenu, comme le montre la figure 2, après 5 h et demie d'incubation. Ces résultats concernent aussi bien les coupes à congélation après fixation que les coupes au cryostat sur le frais.

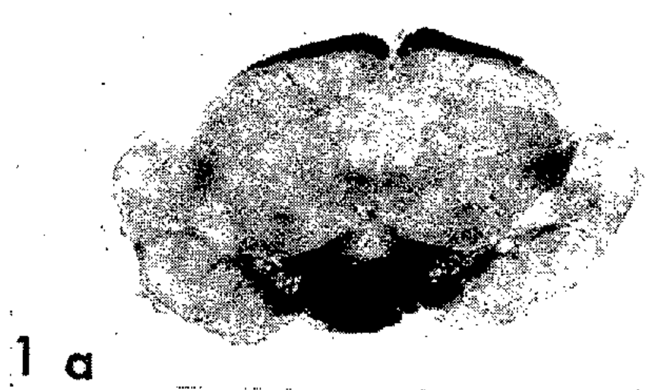
EXPLICATION DES FIGURES.

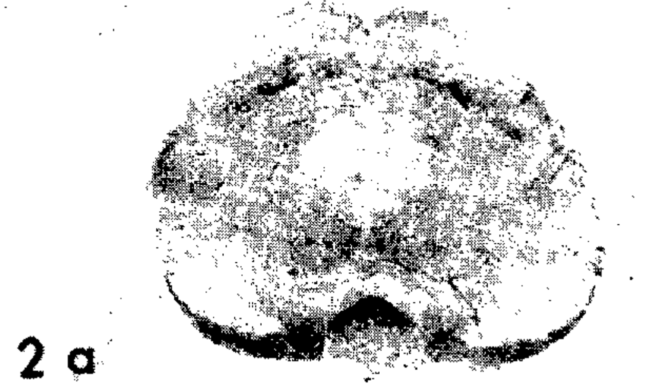
Colliculi antérieurs de souris et de rats adultes. Coupes transversales de la région antérieure (*a*), de la région médiane (*b*, *c*) et de la région postérieure (*d*) (G × 8).

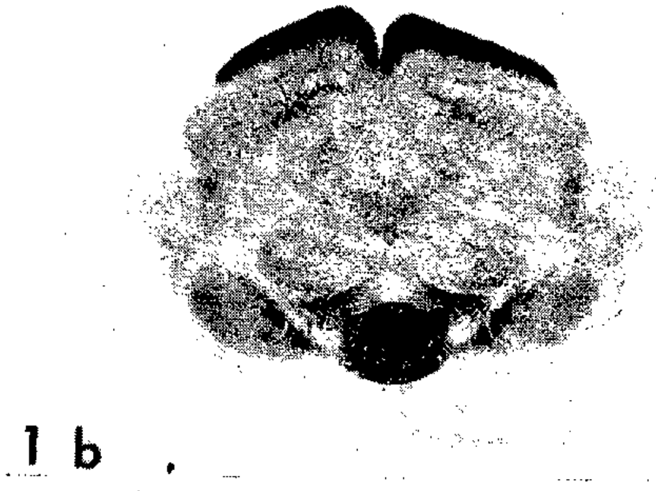
Fig. 1. — Colliculus antérieur de souris, traité par la méthode à l'acétylthiocholine de Koelle.

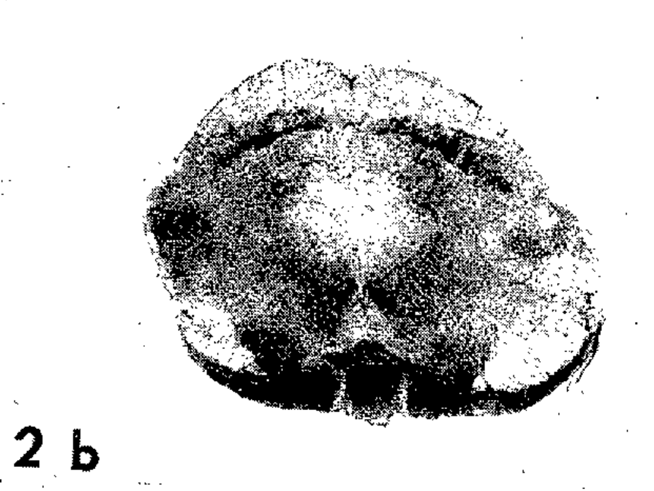
Fig. 2. — Colliculus antérieur de souris, traité par la méthode à la butyrylthiocholine de Koelle.

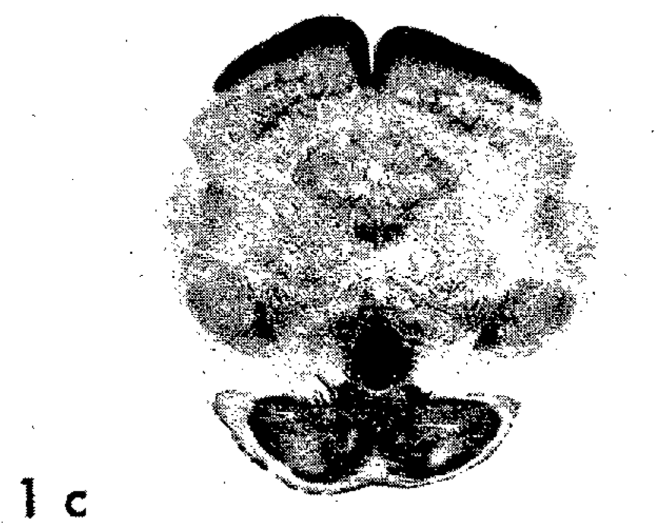
PLANCHE I.

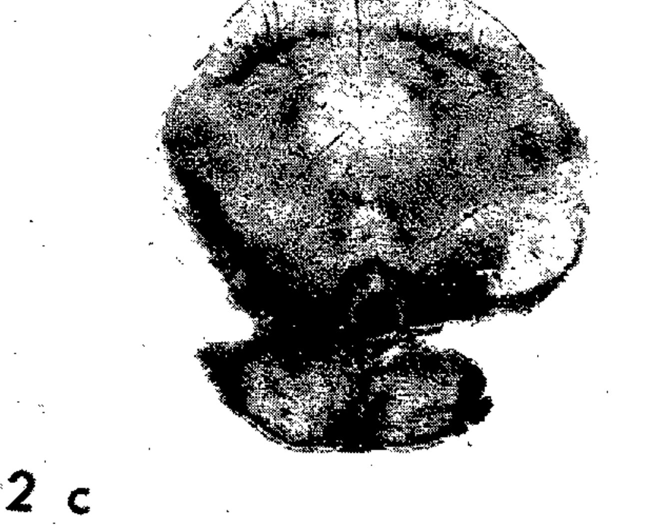

1 a


2 a


1 b


2 b


1 c


2 c


1 d

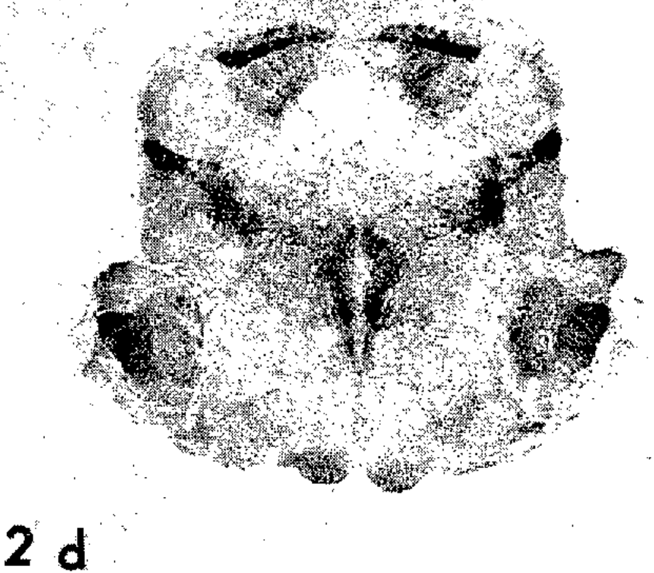
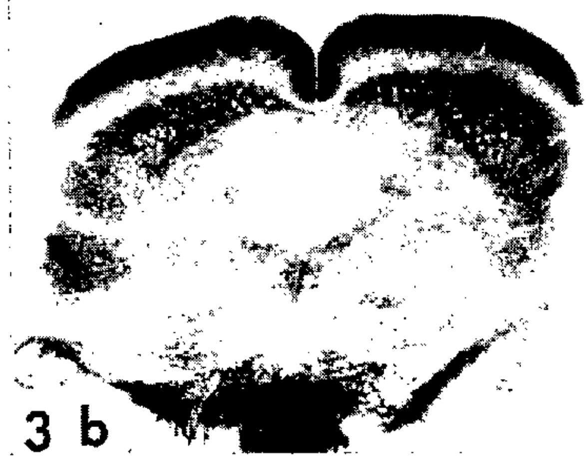

2 d

PLANCHE II.

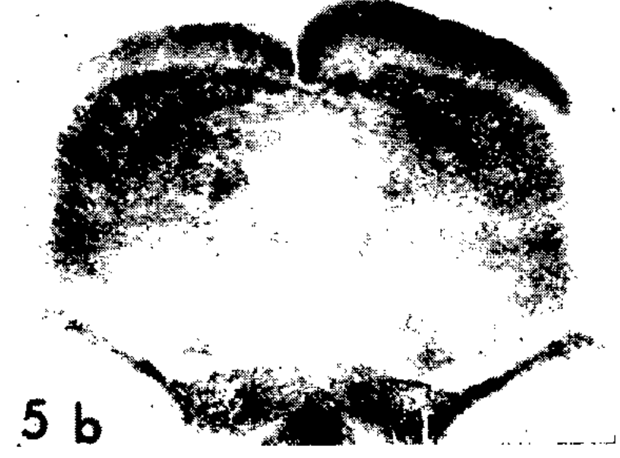


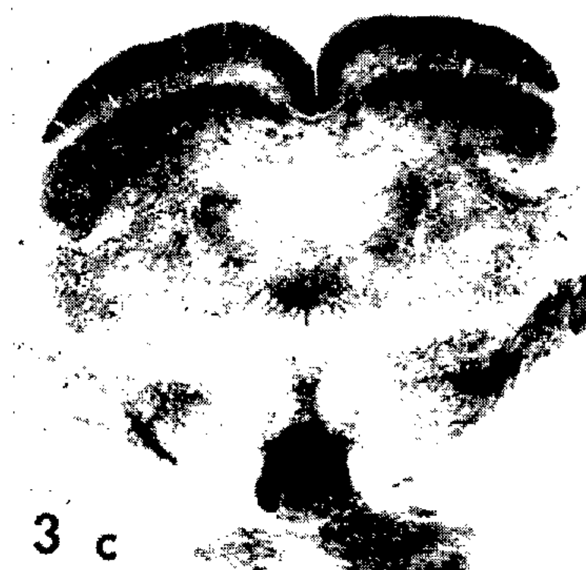


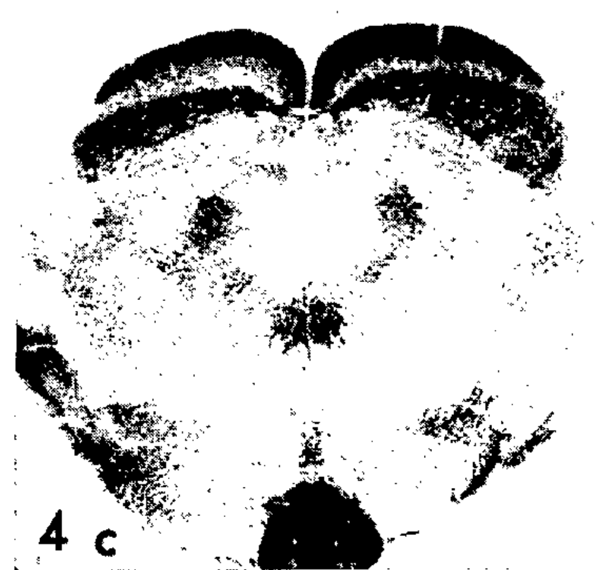


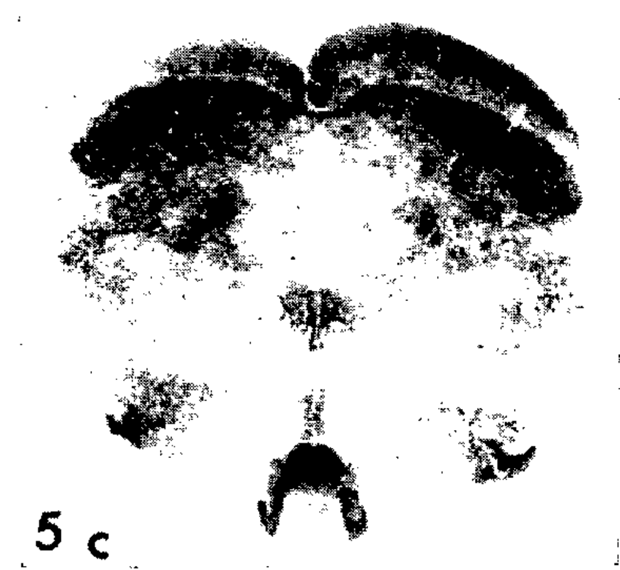


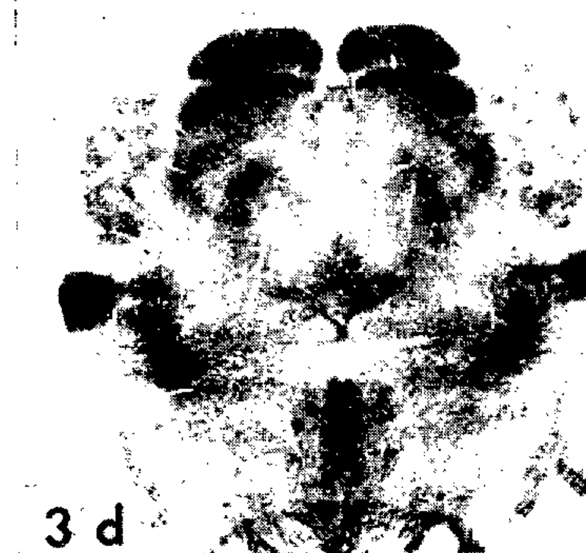












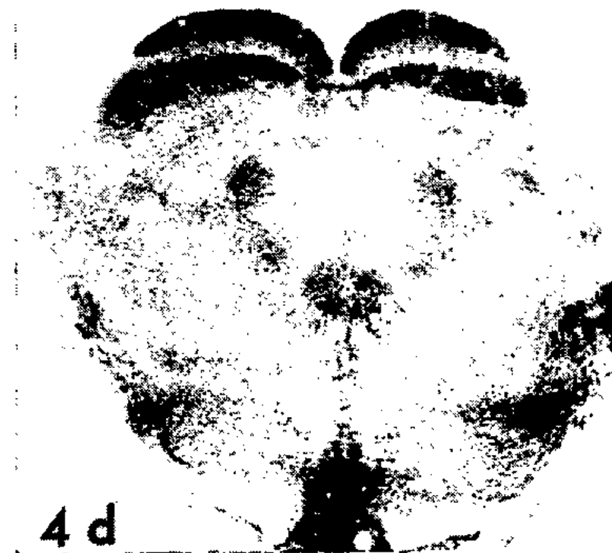




Fig. 3 à 5. — Colliculi antérieurs de rats, traités par la méthode à l'acétylthiocholine de Koelle. Fig. 3 : rat normal; Fig. 4 : rat privé d'un œil à 19 jours; Fig. 5 : rat privé d'un œil à la naissance.

L'ésérine, à 5.10^{-6} M, en présence d'acétylthiocholine, après 2 h d'incubation, a empêché toute apparition de l'activité, prouvant ainsi son caractère cholinestérasique.

Les coupes préalablement traitées par une concentration de « Mipafox » de 1.10^{-4} M et mises pendant 1 h à incuber en présence d'acétylthiocholine restent incolores; pour une concentration de « Mipafox » de 1.10^{-5} M les activités de l'ensemble de l'organe sont faibles, mais toutes bien décelables; pour 1.10^{-6} M, on observe une activité normale des différentes zones. Les localisations mises en évidence par la butyrylthiocholine n'apparaissent plus après un traitement par le « Mipafox » à la concentration de 4.10^{-6} M.

L'ensemble de ces résultats, obtenus chez des animaux normaux, dans les limites de sensibilité inhérentes aux techniques histochimiques à la thiocholine, est en faveur d'une activité de caractère exclusivement acétylcholinestérasique. Cette activité subsistant après énucléation oculaire, il nous a paru intéressant de rechercher s'il n'y a pas formation de cholinestérase non spécifique dans le tectum privé des fibres optiques. On pourrait en effet se demander si, à la suite de la dégénérescence des fibres optiques et de la gliose consécutive, il n'apparaît pas dans les colliculi antérieurs de cholinestérase non spécifique, d'origine gliale. Chez des rats qui avaient subi une extirpation oculaire à l'âge de 19 jours et qui ont été sacrifiés après 165 jours, l'acétylthiocholine a fait apparaître une activité pratiquement normale (*fig.* 4) tandis qu'avec la butyrylthiocholine, on ne relève, après 24 h d'incubation, aucune trace significative d'activité. Chez des animaux dont un œil avait été énucléé à la naissance et qui ont été sacrifiées 170 jours plus tard (*fig.* 5), l'acétylthiocholine a montré l'activité résiduelle déjà décrite, tandis que la butyrylthiocholine n'a révélé aucune trace d'activité. Cette absence de clivage de la butyrylthiocholine ne permet pas de penser qu'il y ait formation de pseudo-cholinestérase dans le tectum lésé.

(*) Séance du 24 juillet 1961.

(1) Recherches effectuées avec l'aide du Comité d'Action scientifique de la Défense Nationale (C.A.S.D.N.).

(2) G. Siou, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 315; 250, 1960, p. 603.

(3) J. *Comp. Neur.*, 102, 1955, p. 717.

(4) *Arch. Biol.*, 71, 1960, p. 159.

(5) F. A. Denz, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 35, 1954, p. 459.

(6) B. Holmsted, *Acta Physiol. Scand.*, 40, 1957, p. 331.

(7) *J. Comp. Neur.*, 100, 1954, p. 211.

(8) J. Taxi, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 595.

(*Laboratoire de Biologie animale (P.C.B.), Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la biogenèse du glucoside cyanogénétique des feuilles de laurier-cerise* (Prunus lauro-cerasus). Note (*) de MM. **Charles Mentzer** et **Jean Favre-Bonvin** [1], transmise par M. Maurice Fontaine.

Après administration de phénylalanine 3 ^{14}C à un jeune plant de laurier-cerise (*Prunus lauro-cerasus*), l'aldéhyde benzoïque provenant de l'hydrolyse enzymatique du prulauraside est radioactif, alors que l'acide cyanhydrique est inerte. L'injection de phénylalanine 2 ^{14}C au contraire, aboutit à de l'acide cyanhydrique radioactif et à de l'aldéhyde benzoïque inerte. Enfin dans le cas de la phénylalanine 1 ^{14}C les produits d'hydrolyse formés sont inactifs tous les deux. Ces faits sont en accord avec la théorie biogénétique actuellement en cours.

Dans le cadre de nos recherches sur le métabolisme des molécules en C_6C_3 chez le genre *Prunus* [3], [11], nous avons été amenés à étudier le rôle éventuel de la phénylalanine dans la biogenèse du prulauraside élaboré par les feuilles de *P. lauro-cerasus*.

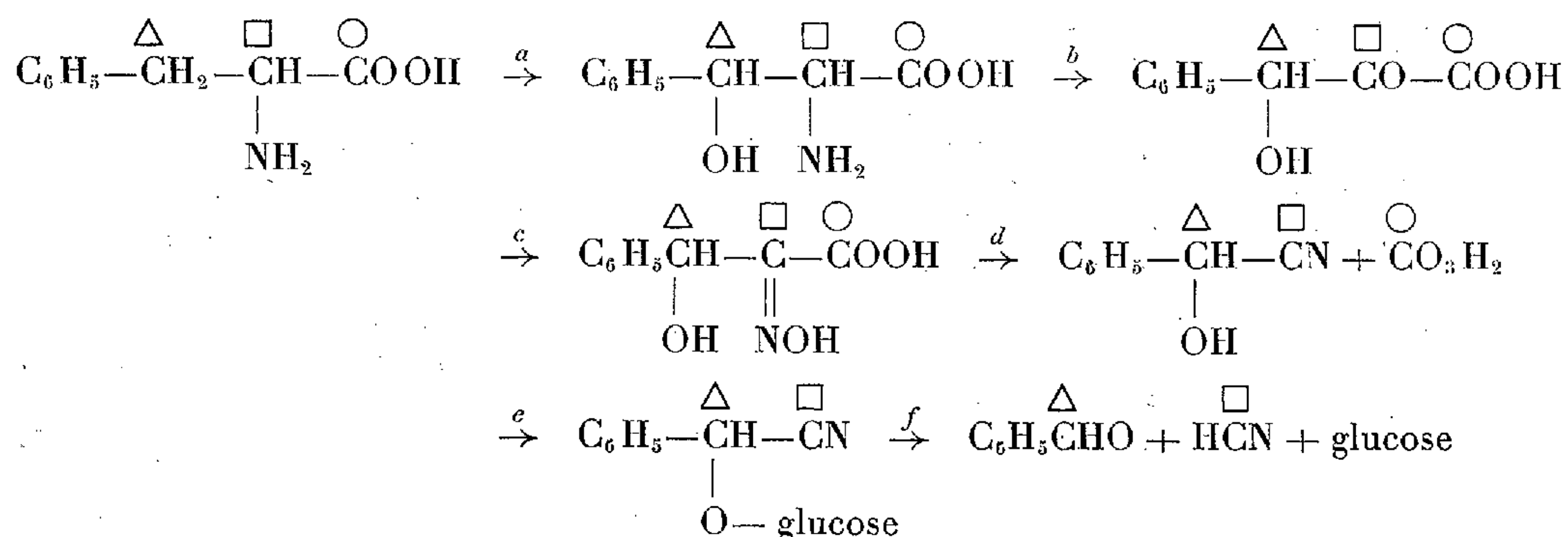
Deux milligrammes de D-L-phénylalanine 3 ^{14}C, d'activité spécifique 4,1 mC/mM (c'est-à-dire 50 μC) dissous dans 2 ml d'eau distillée contenant 0,13 ml d'acide acétique à 2 % ont été injectés à un jeune plant de laurier-cerise (*P. lauro-cerasus*), selon la technique précédemment décrite [4], le 18 juillet 1961. L'incorporation a été très rapide, mais il y a lieu de noter que la radioactivité s'était localisée uniquement dans les rameaux et les jeunes feuilles de l'année, alors que les feuilles, d'ailleurs plus foncées, datant de 1960, étaient restées inactives. Cette différence présente à notre avis un certain intérêt, car elle semble indiquer que la pénétration d'un métabolite donné à l'intérieur d'une feuille dépend non seulement de sa position sur le rameau, mais aussi de son âge et de sa vitalité. Le 21 juillet, les feuilles radioactives ont été récoltées (poids frais : 33 g), découpées en vue de favoriser l'hydrolyse enzymatique du prulauraside (réaction *f*), puis soumises à un entraînement à la vapeur d'eau. L'aldéhyde benzoïque présent dans le distillat a été transformé en semicarbazone par addition de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium selon Veibel [5]. Cette semicarbazone (poids total : 360 mg) est radioactive (0,71 μC/mM) et la radioactivité reste constante après dilution isotopique et recristallisation. Elle est donc bien due à l'aldéhyde benzoïque lui-même et non à une impureté comme on aurait pu le croire.

L'acide cyanhydrique du distillat, qui a pu être séparé sous forme de cyanure de zinc [poids total : 370 mg [2]], peu soluble dans l'eau, s'est révélé complètement inactif au compteur Geiger-Müller (type « Tracerlab S. C. 16 »). Nous avons également injecté à un autre plant une solution de phénylalanine 2 ^{14}C (3,45 mg, d'activité spécifique 2,4 mC/mM). En opérant dans les mêmes conditions que pour l'isomère marqué en position 3, nous avons obtenu, en partant du distillat, du cyanure de zinc

radioactif (240 mg, d'activité 94 mμC/mM) et de la benzalsemicarbazone inerte.

Enfin l'administration de phénylalanine 1 ^{14}C (2,1 mg, d'activité 3,94 mC/mM) aboutit, après hydrolyse des feuilles traitées, à une eau de laurier-cerise pratiquement dépourvue de radioactivité.

Le mécanisme suivant est en accord avec l'ensemble des faits jusqu'ici observés :



Numérotation des atomes de carbone : ○ = n° 1; □ = n° 2; △ = n° 3.

La réaction *a*, encore hypothétique dans ce cas particulier, peut être néanmoins envisagée en raison des possibilités d'oxydation enzymatique analogues qui existent chez d'autres plantes, comme le bananier, susceptible de transformer la dioxy-3.4 phényléthylamine en nor-adrénaline [6]. En ce qui concerne le mécanisme intime de formation du groupement —CN, le processus indiqué par Ahmad et Spenser [7] à propos de la genèse de l'indolacétonitrile à partir du tryptophane semble pouvoir s'appliquer à notre exemple. Ce processus consiste en une réaction de Beckmann de 2e ordre (réaction *d*) particulièrement aisée dans ce cas, vu que les oximes de ce type perdent une molécule d'acide carbonique, même à la température ordinaire, en milieu neutre, et en l'absence de catalyseur. Il ne faut pas croire cependant que la fonction nitrile se forme toujours selon ce même mécanisme chez les plantes; en effet, dans le cas de la ricinine, Waller et Henderson [8] ont mis en évidence la possibilité d'une transformation de l'amide nicotinique, qui consiste en une simple déshydratation :



$$—CONH_2 \rightarrow —CN + H_2O$$

Notons pour terminer, que sur les dix glucosides cyanogénétiques jusqu'ici découverts dans les végétaux, deux seulement avaient fait l'objet de recherches biogénétiques, à savoir : la dhurrine du sorgho (*Sorghum vulgare*) et la linamarine du trèfle rampant (*Trifolium repens*) qui semblent provenir respectivement de la tyrosine et de la valine, comme l'ont montré Gander [9] et Butler [10] par administration des précurseurs radioactifs aux plantes en question. La formation du prulauraside en partant de la phénylalanine est donc le troisième argument expérimental en faveur de l'existence

d'une chaîne de réactions susceptible de transformer *in vivo* un acide aminé en une glucocyanhydrine aromatique ou aliphatique.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Marcel Massias.

([2]) Ce chiffre est certainement trop fort du fait de la coprécipitation de carbonate de zinc.

([3]) PH. COMTE, A. VILLE, G. ZWINGELSTEIN et J. FAVRE-BONVIN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 1117-1131.

([4]) C. MENTZER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2354.

([5]) S. VEIBEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 41, 1927, p. 1410.

([6]) W. J. SMITH et N. KIRSHNER, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 3589-3591.

([7]) A. AHMAD et I. D. SPENSER, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1625-1634.

([8]) G. R. WALLER et L. M. HENDERSON, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1186-1191.

([9]) J. E. GANDER, *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 232; 17, 1958, p. 226.

([10]) G. W. BUTLER et BERIS G. BUTLER, *Nature*, 187, 1960, p. 780.

([11]) PH. COMTE, A. VILLE, G. ZWINGELSTEIN, J. FAVRE-BONVIN et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 42, nos 9-10, 1960, p. 1079-1090.

Le protocole expérimental détaillé concernant ces recherches sera publié prochainement dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique*.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Cétones spasmolytiques dérivées du benzofuran.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Nguyen D. Xuong** et Mlle **Vu-thi Suu**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

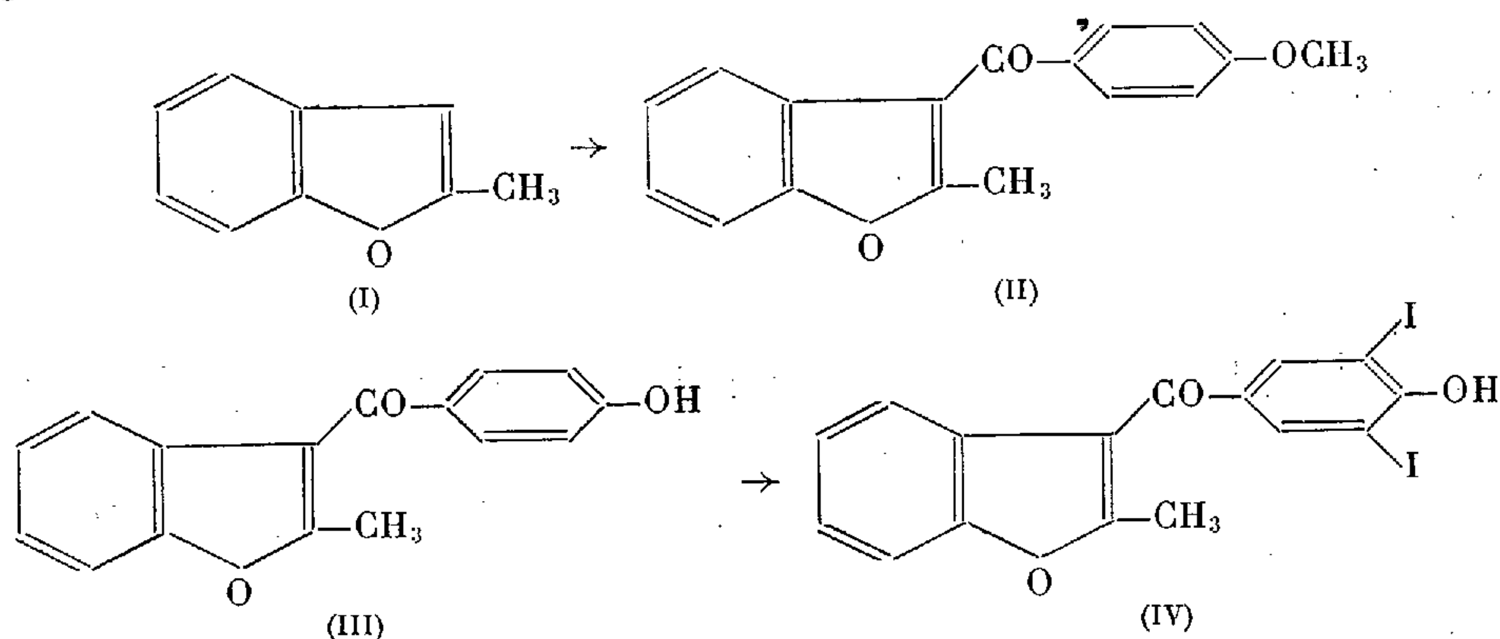
Il est montré que le méthyl-2 benzofuran est susceptible de fournir des réactions de Friedel-Crafts avec les chlorures d'acides; certaines des cétones ainsi obtenues sont douées d'une activité spasmolytique notable, et agissent expérimentalement comme des dilatateurs coronariens.

Il y a quelques années, l'un de nous [1], se basant sur le fait que la molécule de khelline (utilisée depuis longtemps contre l'angine de poitrine) renferme un noyau benzofuran, a eu l'idée de synthétiser plusieurs cétones hydroxylées dérivées de ce noyau en vue de la recherche, sur ces substances, de propriétés spasmolytiques éventuelles. Cette étude pharmacodynamique, réalisée ensuite par M. Charlier [2], a permis de mettre en évidence, chez certaines de ces cétones, une activité spasmolytique et dilatatrice des coronaires largement supérieure à celle de la khelline elle-même et d'autres composés de ce genre utilisés jusqu'à présent en thérapeutique des maladies cardiovasculaires. Depuis ces recherches préliminaires, l'éthyl-2 (diiodo-3.5 hydroxy-4 benzoyl)-3 benzofuran a fait l'objet d'études cliniques, en particulier en ce qui concerne les affections coronariennes.

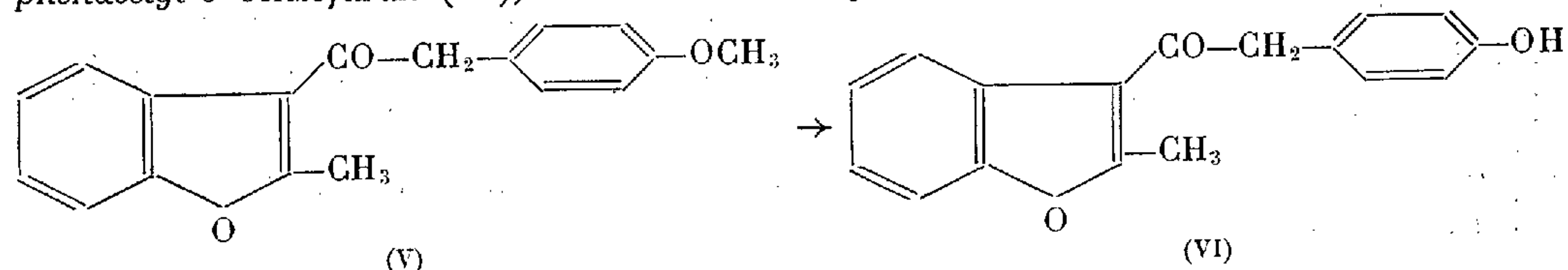
Ces résultats nous ont incités à réaliser la synthèse de nouvelles cétones appartenant à la même série, en vue de leur étude pharmacodynamique. Le présent travail traite de la préparation et des propriétés d'un certain nombre de cétones hydroxylées ou méthoxylées dérivées du méthyl-2 benzofuran (I). Ce dernier composé est une matière première facilement accessible, et que nous préparons avec un rendement de 75 % au moins en réduisant le formyl-2 benzofuran (63 g) au moyen de l'hydrate d'hydrazine (à 98 %; 63 g) et de la potasse caustique (34 g) au sein du diéthylèneglycol (315 cm^3); des quantités moindres d'hydrate d'hydrazine fournissent des rendements inférieurs [1].

Le méthyl-2 benzofuran (25 g), en solution dans le sulfure de carbone (100 ml), réagit aisément avec le chlorure de *p*-anisoyle (34 g) en présence de chlorure d'aluminium anhydre (28 g) à la température ordinaire, et fournit, après les opérations usuelles, le *méthyl-2 p-méthoxybenzoyl-3 benzofuran* (II) avec 65 % de rendement; cette cétone cristallise du méthanol sous forme de prismes incolores, F 78° ($C_{17}H_{14}O_3$, calculé %, C 76,8 et H 5,3; trouvé %, C 76,7 et H 5,3), et $É_{18}$ 246-249°. Par chauffage au reflux pendant 15 mn d'un mélange de cette cétone (5 g) avec du chlorhydrate de pyridine anhydre (15 g), on obtient, après traitement à l'eau légèrement chlorhydrique et cristallisation du précipité formé, dans de l'éthanol aqueux, des aiguilles incolores (3,5 g) de *méthyl-2 p-hydroxybenzoyl-3 benzofuran* (III), fondant à 143° ($C_{16}H_{12}O_3$, calculé %, C 76,2 et H 4,8; trouvé %, C 76,0 et H 5,0). Sous l'action de l'iode (26,2 g) en présence d'oxyde jaune de mercure (15,2 g) et en milieu éthanolique (75 ml), la cétone précédente (12 g) fournit le *méthyl-2 (diiodo-3.5 hydroxy-4 benzoyl)-3 benzofuran* (IV), cristallisant de l'éthanol aqueux sous forme de prismes microscopiques jaune pâle, F 149° ($C_{16}H_{10}O_3I_2$, calculé %, C 38,1 et H 2,0; trouvé %, C 37,8 et H 2,1).

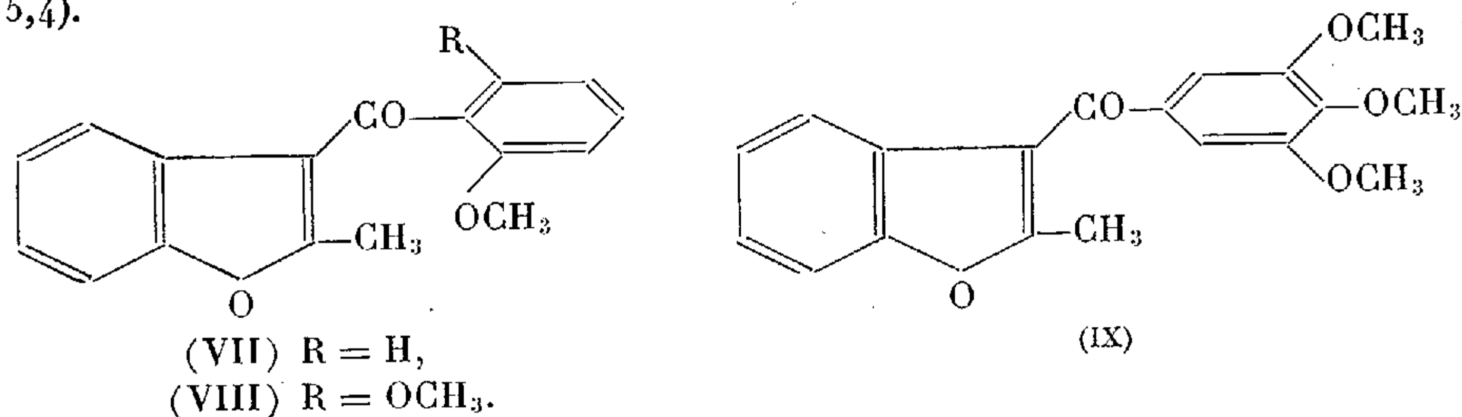
Dans les réactions de Friedel-Crafts avec le méthyl-2 benzofuran, on peut remplacer avantageusement le chlorure d'aluminium par le chlorure stannique; par exemple, en laissant deux jours à température ordinaire une solution de 10,5 g du composé (I), 13,5 g de



chlorure de *p*-méthoxyphénylacétyle et 21 g de chlorure stannique dans 200 ml de sulfure de carbone, on obtient, après le traitement habituel, 12 g de *méthyl-2 p-méthoxyphénacétyl-3 benzofuran* (V), $É_{22}$ 268-270°, cristallisant de l'éthanol en paillettes nacrées, incolores, F 120° ($C_{18}H_{16}O_3$, calculé %, C 77,1 et H 5,8; trouvé %, C 76,8 et H 5,9). La déméthylation de cette cétone par le chlorhydrate de pyridine conduit au *méthyl-2 p-hydroxyphénacétyl-3 benzofuran* (VI), cristallisant du xylène sous forme de fines aiguilles inco-



lores, F 178° ($C_{17}H_{14}O_3$, calculé %, C 76,8 et H 5,3; trouvé %, C 76,5 et H 5,5). D'autres réactions de Friedel-Crafts nous ont permis de préparer : le *méthyl-2 o-méthoxybenzoyl-3 benzofuran* (VII), cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles incolores, F 93° ($C_{17}H_{14}O_3$, calculé %, C 76,8 et H 5,3; trouvé %, C 76,5 et H 5,3); *le méthyl-2 (diméthoxy-2.6 benzoyl)-3 benzofuran* (VIII), cristallisant de l'éthanol sous forme de paillettes brillantes, incolores, F 138° ($C_{18}H_{16}O_4$, calculé %, C 73,0 et H 5,5; trouvé %, C 73,0 et H 5,4); et le *méthyl-2 (triméthoxy-3.4.5 benzoyl)-3 benzofuran* (IX), cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles incolores, brillantes, F 130° ($C_{19}H_{18}O_5$, calculé %, C 70,0 et H 5,6; trouvé %, C 70,0 et H 5,4).



(VII) R = H,
(VIII) R = OCH₃.

Les examens pharmacodynamiques effectués sur ces dérivés du méthyl-2 benzofuran montrent que certains d'entre eux, tels que les composés (II) et (IV), possèdent une activité spasmolytique importante sur l'intestin isolé de cobaye, ainsi que des effets dilatateurs sur les vaisseaux coronaires, chez le cœur de lapin; par ailleurs, le composé (IV) ne possède pas de propriétés œstrogènes.

(1) E. Bisagni, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3693; N. P. Buu-Hoï, E. Bisagni, R. Royer et C. Routier, *ibid.*, 1957, p. 625.
(2) R. Charlier, *Coronary vaso-dilatators*, Pergamon Press, Londres, 1961.

La Séance est levée à 15 h 20 m. L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 AOUT 1961.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du CONGRÈS INTERNATIONAL DES MATHÉMATICIENS, qui aura lieu à Stockholm du 15 au 22 août 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Ciba Foundation Symposium on Somatic stability in the newly born.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la thermodynamique du corpuscule isolé.*
Note de M. LOUIS DE BROGLIE.

L'auteur expose des idées théoriques qui permettraient de relier le principe de moindre action au second principe de la Thermodynamique.

Dans des travaux publiés [1] dans la période 1946-1948 et dans un cours (non publié) de l'année scolaire 1948-1949, j'avais étudié les analogies entre grandeurs mécaniques et grandeurs thermodynamiques signalées jadis par Helmholtz et Boltzmann. Mon attention a été récemment attirée de nouveau sur cette question par un intéressant article de M. Terletski [2], mais, après les travaux que j'ai poursuivis dans ces dernières années sur la théorie de la double solution, elle m'est apparue sous un aspect nouveau que je vais exposer.

Rappelons d'abord un résultat de Boltzmann sur les systèmes périodiques. Soit un système mécanique dont le mouvement est défini par une coordonnée q à variation rapide de période $\tau = 1/\nu$ et par des variables a_i qui restent constantes quand le système est dans un état déterminé, mais varient lentement quand il passe d'un état à un autre d'une manière réversible. La variable q est une variable microscopique représentant l'état interne du système : elle est analogue aux coordonnées des molécules d'un gaz. Les variables a_i sont des variables macroscopiques traduisant les conditions auxquelles le système est soumis et leur variation correspond au travail effectué de l'extérieur sur le système. Ceci posé, voici le résultat de Boltzmann : si $\mathcal{A}$ est l'intégrale cyclique d'action maupertuisienne prise sur une période du mouvement interne, la quantité de chaleur fournie au corps quand il subit un changement d'état réversible est

$$\delta Q = \nu\, \delta\mathcal{A}. \tag{1}$$

En comparant cette formule avec la relation thermodynamique $dQ = T\,\delta S$, j'avais envisagé notamment les correspondances suivantes entre grandeurs mécaniques et grandeurs thermodynamiques

$$h\nu_c = kT, \qquad \frac{S}{k} = \frac{\mathcal{A}}{h}, \tag{2}$$

où k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, ν_c la fréquence cyclique interne du système (fréquence d'horloge). Or, d'après les idées de base de la Mécanique ondulatoire, tout corpuscule possède une sorte de vibration interne dont la fréquence dans le système propre est $\nu_0 = m_0c^2/h$.

Aussi les formules (2) m'avaient-elles amené à écrire : « Il y a là l'amorce d'une thermodynamique du point matériel », mais à cette époque je ne voyais pas du tout ce que pouvait signifier une thermodynamique du corpuscule isolé. Aujourd'hui les conceptions de la théorie de la double solution complétées par l'hypothèse du « milieu subquantique » de MM. Bohm et Vigier me semblent permettre de comprendre la possibilité d'une telle thermodynamique.

En effet, dans la théorie de la double solution, à toute propagation d'onde de la Mécanique ondulatoire, on fait correspondre un écoulement hydrodynamique du type de Madelung et l'on admet que le corpuscule associé décrit l'une des lignes de courant avec la vitesse définie par la « formule du guidage ». Mais cette image est insuffisante et, pour rendre compte de la signification statistique du $|\Psi|^2$, il faut supposer que le corpuscule est en constante interaction avec un milieu subquantique qui joue le rôle d'un « thermostat caché ». Au mouvement régulier défini par la formule du guidage doit alors se superposer un mouvement brownoïde entièrement aléatoire qui fait continuellement passer le corpuscule d'une ligne de courant sur une autre. Selon cette vue un corpuscule éloigné de tout autre corpuscule observable ne serait isolé qu'en apparence puisqu'il serait en contact permanent avec un thermostat caché et l'on pourrait comprendre pourquoi il serait possible de lui appliquer des conceptions thermodynamiques.

Revenons aux relations (2). Au point de vue des variances relativistes, la première est satisfaisante parce que ν_c et T se transforment de la même façon quand on passe du système propre du corpuscule à un autre système galiléen $\left(\nu_c = \nu_0\sqrt{1-\beta^2},\ T = T_0\sqrt{1-\beta^2}\right)$. Au contraire, la deuxième relation n'est pas correcte parce que l'entropie est invariante et que l'action maupertuisienne ne l'est pas. Il faut évidemment y remplacer l'action maupertuisienne par l'action hamiltonienne qui, elle, est invariante. Pour faire cette substitution, il est naturel de définir l'intégrale cyclique d'action hamiltonienne par une intégrale prise dans le système propre du corpuscule pendant la période $\tau_0 = 1/\nu_0$ de sa vibration interne : son expression dans un système galiléen quelconque sera donc

$$(3) \qquad \textcircled{A} = \int_0^{\tau_c} \mathcal{L}\, dt,$$

avec $\tau_c = \tau_0/\sqrt{1-\beta^2}$ et où $\mathcal{L}$ est la fonction de Lagrange $\left(\mathcal{L} = -m_0 c^2\sqrt{1-\beta^2}\right.$ pour un corpuscule libre$\left.\right)$.

Mais la thermodynamique relativiste nous apprend que, quand un corpuscule animé d'une vitesse βc constante reçoit une quantité d'énergie $\delta m_0\, c^2/\sqrt{1-\beta^2}$ qui se traduit par une augmentation de sa masse propre, une fraction $\delta m_0\, v^2/\sqrt{1-\beta^2}$ de cette énergie doit être considérée comme un travail fourni par les forces extérieures tandis que

le complément $\delta m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}$ doit être considéré comme de la chaleur fournie au système $dQ = - d\mathcal{L}$. D'après (3), nous avons alors

$$\frac{1}{h}\delta \textcircled{A} = \frac{1}{h}\int_0^{\tau_c} \delta\mathcal{L}\, dt = \frac{\tau_c}{h}\overline{\delta\mathcal{L}} = -\frac{\delta Q}{h\nu_c} \tag{4}$$

et, si nous admettons la première relation (2), nous trouvons

$$\delta Q = -\frac{k}{h}\mathrm{T}\,\delta\textcircled{A}. \tag{5}$$

Si nous désignons par S l'entropie de la particule en contact avec le thermostat caché, la chaleur δQ fournie par le thermostat doit être égale à $\delta Q = T\,\delta S$ et, en comparant avec (5), nous sommes amené à définir la thermodynamique du corpuscule isolé par les formules

$$h\nu_c = k\mathrm{T}, \qquad \frac{1}{h}\textcircled{A} = -\frac{1}{k}\mathrm{S}. \tag{6}$$

Ces formules sont en accord avec la formule classique de thermodynamique relativiste $1/T = -\partial S/\partial\mathcal{L}$. Elles sont également en accord avec le schéma canonique de Helmholtz où l'on pose $T = d\varepsilon/dt$ à condition de prendre $\varepsilon = -(1/k)\,A$.

La première formule (6) définissant la température T en fonction de la fréquence interne ν_c du corpuscule considéré, il semble qu'on doive se figurer le milieu subquantique comme étant la réunion d'une série de thermostats, chacun constitué par des corpuscules cachés de même masse et ayant sa température propre. Peut-être par suite d'un effet de résonance, le corpuscule observable ne serait en interaction normale qu'avec les corpuscules cachés de même nature que lui.

La seconde formule (6) montre que le minimum de l'action A doit correspondre à la valeur maximale de l'entropie, c'est-à-dire à l'état de plus grande probabilité. Or la théorie de la double solution permet de définir le mouvement du corpuscule par un principe de moindre action [3], et cela même en dehors de l'approximation de l'optique géométrique. On voit alors que les mouvements définis par la formule du guidage correspondent à des états d'entropie maximale du type de ceux qu'envisage exclusivement la thermodynamique classique (non statistique). Les perturbations Bohm-Vigier subies par le corpuscule en contact avec le thermostat caché seraient, au contraire, des fluctuations aléatoires analogues à celles qu'envisage la thermodynamique statistique.

Il existe en physique trois grands principes d'extrémum : le principe de Fermat (extrémum de la phase) en Optique, le principe de moindre action en Mécanique et le principe du maximum de l'entropie en Thermodynamique. Dès 1923, j'avais indiqué que la Mécanique ondulatoire permet, à l'approximation de l'Optique géométrique, d'identifier le principe de Maupertuis avec le principe de Fermat. La théorie de la double solution

va plus loin : en permettant (du moins pour les particules sans spin) de considérer l'action hamiltonienne comme toujours proportionnelle à la phase, elle ramène le principe de Hamilton à un principe d'extrémum de la phase, même en dehors de l'approximation de l'Optique géométrique. Enfin les considérations développées ci-dessus, si l'on en admet l'exactitude, permettraient de relier les deux premiers principes d'extrémum au second principe de la Thermodynamique.

(1) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 298; *Cahiers de Physique*, 31-32, janvier 1948, p. 1.
(2) *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 771.
(3) Voir *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, chap. X, p. 111 et suiv.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul des intégrales abéliennes d'un groupe kleinéen de la troisième famille.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les intégrales sont calculées par des séries absolument convergentes pour des multiplicateurs des transformations assez petits.

1° Les p transformations fondamentales $\mathfrak{T}_i$ sont définies dans le plan z du groupe kleinéen par leurs points fixes t_i et t'_i et leurs multiplicateurs k_i de module inférieur à 1, assez petits pour que le groupe soit de la troisième famille.

2° Les p intégrales abéliennes normales de première espèce $w_i(z)$ sont fournies par les séries

$$w_i(z) - w_i(z_1) = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(t'_i)}{z - \mathfrak{T}(t_i)}\,\frac{z_1 - \mathfrak{T}(t_i)}{z_1 - \mathfrak{T}(t'_i)}\right] = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{\mathfrak{T}(z) - t'_i}{\mathfrak{T}(z) - t_i}\,\frac{\mathfrak{T}(z_1) - t_i}{\mathfrak{T}(z_1) - t'_i}\right],$$

où la somme n'est étendue, pour la première série, qu'aux transformations $\mathfrak{T}$ ne commençant pas par une puissance de $\mathfrak{T}_i$ et, pour la seconde, ne finissant pas par une puissance de $\mathfrak{T}_i$.

3° Les périodes $\omega_{i,j}$, d'intégrales de première espèce sont données par

$$\omega_{i,j} = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{\mathfrak{T}(t'_j) - t'_i}{\mathfrak{T}(t'_j) - t_i}\,\frac{\mathfrak{T}(t_j) - t_i}{\mathfrak{T}(t_j) - t'_1}\right] = \sum_{\mathfrak{T}} \left[\ln\frac{\mathfrak{T}(z) - t'_i}{\mathfrak{T}(z) - t_i}\right]_{z=t_j}^{t'_j}$$

où la somme n'est étendue qu'aux transformations $\mathfrak{T}$ ne commençant pas par une puissance de $\mathfrak{T}_j$ et ne finissant pas par une puissance de $\mathfrak{T}_i$. Le terme correspondant à la transformation identique doit être omis lorsque $j = i$ et $\omega_{i,i} = \ln k_i$ pour $p = 1$.

4° L'intégrale normale de troisième espèce est fournie par

$$\Pi(z, z_0, z_1, z_2) = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{\mathfrak{T}(z) - z_2}{\mathfrak{T}(z) - z_1}\,\frac{\mathfrak{T}(z_0) - z_1}{\mathfrak{T}(z_0) - z_2}\right] = \sum_{\mathfrak{T}} \ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(z_2)}{z - \mathfrak{T}(z_1)}\,\frac{z_0 - \mathfrak{T}(z_2)}{z_0 - \mathfrak{T}(z_1)}\right],$$

où la somme est étendue à toutes les transformations du groupe.

La série est dérivable terme à terme et les fonctions normales de seconde espèce sont données par

$$Z^{(\nu)}(z, z_0, z_1) = \frac{\partial^{\nu+1}}{\partial z_1^{\nu+1}} \Pi(z, z_0, z_1, z_2).$$

5° La fonction θ-abélienne $\theta(z, z_1)$ ayant un zéro d'ordre p en $z = z_1$ est donnée par

$$\ln\left[\frac{\theta(z, z_1)}{\theta(\infty, z_1)}\right] = \mathrm{F}(z, z_1) = \sum_{\mathfrak{T}} u_{\mathfrak{T}},$$

$$u_{\mathfrak{T}} = \ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(z_1)}{z - \mathfrak{T}(t_l)}\right] + \sum_{j \neq l}\left(\frac{1}{2} + \sum \alpha_{j,\mathfrak{T}}\right)\ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(z_1)}{z - \mathfrak{T}(t'_j)}\right]$$
$$+ \sum_{j \neq l}\left(\frac{1}{2} - \sum \alpha_{j,\mathfrak{T}}\right)\ln\left[\frac{z - \mathfrak{T}(z_1)}{z - \mathfrak{T}(t_j)}\right],$$

où l désigne l'indice de la première transformation fondamentale de $\mathfrak{T}$ tandis que t_l doit être remplacé par t'_l si la puissance de cette première transformation est négative. $\sum \alpha_{j,\mathfrak{T}}$ représente la somme algébrique des exposants de $\mathfrak{T}_j$ dans l'expression de $\mathfrak{T}$. La somme de la série est étendue à toutes les transformations du groupe.

6° Lorsque z subit la transformation $\mathfrak{T}_i$, le logarithme de $\theta(z, z_1)$ croît de

$$-[w_i(z) - w_i(\infty)] + p[w_i(z_1) - w_i(\infty)] + e''_i.$$

La constante de Riemann e''_i est donnée par

$$e''_i = -\omega_{ii} - i\pi - \frac{1}{2}\ln k_i + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i}\ln\left[\frac{t_i - t'_i}{t'_i - t'_j}\,\frac{t_i - t_j}{t'_i - t_j}\right] + \sum_{\mathfrak{T}} \mu_{\mathfrak{T}},$$

avec

$$\mu_{\mathfrak{T}} = \ln\left[\frac{\mathfrak{T}(t_l) - t_l}{\mathfrak{T}(t'_l) - t_l}\right] + (p-1)\ln\left[\frac{\theta^*(\nu'_{\mathfrak{T}}, \tau_l)}{\theta^*(\nu_{\mathfrak{T}}, \tau_l)}\right]$$
$$+ \sum_{j \neq l}\left(\frac{1}{2} - \sum \alpha_{j,\mathfrak{T}}\right)\ln\left[\frac{\theta^*(\nu_{\mathfrak{T}} + \varepsilon'_{l,j}, \tau_l)}{\theta^*(\nu'_{\mathfrak{T}} + \varepsilon'_{l,j}, \tau_l)}\right]$$
$$+ \sum_{j \neq l}\left(\frac{1}{2} + \sum \alpha_{j,\mathfrak{T}}\right)\ln\left[\frac{\theta^*(\nu_{\mathfrak{T}} + \varepsilon_{l,j}, \tau_l)}{\theta^*(\nu'_{\mathfrak{T}} + \varepsilon_{l,j}, \tau_l)}\right],$$

avec

$$2i\pi\nu_{\mathfrak{T}} = \ln\frac{\mathfrak{T}(t_l) - t_l}{\mathfrak{T}(t_l) - t'_l}, \qquad 2i\pi\varepsilon_{l,j} = \ln\frac{t_j - t'_l}{t_j - t_l},$$
$$2i\pi\nu'_{\mathfrak{T}} = \ln\frac{\mathfrak{T}(t'_l) - t_l}{\mathfrak{T}(t'_l) - t'_l}, \qquad 2i\pi\varepsilon'_{l,j} = \ln\frac{t'_j - t'_l}{t'_j - t_l} \qquad 2i\pi\tau_l = \ln[k_l].$$

La somme des termes $\mu_{\mathfrak{T}}$ n'est étendue qu'aux transformations autres que la transformation identique, ne commençant ni ne finissant par une puissance de $\mathfrak{T}_i$, l'indice l est celui de la dernière transformation de $\mathfrak{T}$ et t_l doit être remplacé par t'_l lorsque l'exposant de cette dernière transformation est négatif. Le premier terme $-\omega_{i,i}$ de e''_i ne doit pas figurer si $p = 1$.

La fonction θ^* est la fonction θ-elliptique nulle lorsque la variable, telle que $\nu_{\mathfrak{T}}$, est 0, 1 ou τ_l.

La constante e''_i peut aussi être calculée par

$$e''_i = \mathrm{F}[\mathfrak{T}_i(\infty), z_1] - p[w_i(z_1) - w_i(\infty)].$$

7° La fonction $\theta(z, z_1)$ est définie par la série θ-abélienne

$$\theta(z, z_1) = \sum_{m_i} \sum_{m_j} \exp \left\{ \frac{\Phi}{8} + \sum_{i=1}^{p} [\varpi(z) - e_i] \right\},$$

où

$$e_i = p\varpi_i(z_j) - (p-1)\varpi_i(\infty) + \frac{\omega_{i,i}}{2},$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^{p} m_i^2 \omega_{i,i} + 2 \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{p} m_i m_j \omega_{i,j},$$

m_i et m_j sont les entiers impairs, positifs ou négatifs.

CHALEURS SPÉCIFIQUES. — *La chaleur spécifique du dysprosium entre* 0,5 *et* 4°K. Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus, Bruce Bailey Goodman, Gilbert Trolliet** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie le rôle des impuretés dans la chaleur spécifique du dysprosium entre 0,5 et 4°K et l'on montre que, pour un métal suffisamment pur, elle peut être séparée en contributions venant respectivement des noyaux, des électrons de conduction et du réseau.

Dans le cadre d'une étude générale des chaleurs spécifiques des métaux des terres rares ([1]), nous avons mesuré, entre 0,5 et 4°K, trois échantillons de dysprosium ([2]) de provenances différentes et reporté (*fig.* 1) nos résultats ainsi que ceux de Dash et coll. ([3]). Nous avons pensé que les écarts entre les échantillons devaient être attribués aux différences de teneur en impuretés, et donnons ci-dessous pour deux d'entre eux les analyses spectrographiques.

Échantillon 1 : Ta $\sim$ 0,5 %; Mg $\sim 500.10^{-6}$; Al, Ca, Fe $\sim 200.10^{-6}$; Cu, Mn, Ni $\sim 10^2.10^{-6}$; Cr, Pb, Si $\sim 10.10^{-6}$.

Échantillon 3 : Ta $\sim$ 0,05 %; Ag, Fe $\sim 10^2.10^{-6}$; Al, Mg, Si $\sim 10.10^{-6}$.

L'oxygène n'est pas révélé par ces analyses. Or on peut, par analogie avec ce que Stanton et coll. ([4]) ont fait à propos des mesures sur le terbium de Kurti et Safrata ([5]), attribuer à la chaleur spécifique magnétique de l'oxyde présent, la différence d'entropie ΔS à 4°K entre, par exemple, les échantillons 1 et 3. On trouve $\Delta S = 0{,}04$ R; une concentration c d'impureté magnétique dont J est le nombre quantique interne, donnerait $c\text{R} \log (2 \text{J} + 1)$. Si donc l'oxyde de dysprosium était responsable du ΔS observé, sa concentration devrait être au moins de l'ordre de 1 %. Un examen métallographique a effectivement révélé des inclusions d'impureté beaucoup plus grandes dans 1 que dans 3, mais ne permet pas de conclure qu'il s'agit là de particules d'oxyde.

Par ailleurs, Philipps et Matthias ([6]) ont mis en évidence que si l'on dissout une proportion c de métal de terre rare, de nombre quantique J, dans un supraconducteur, une anomalie de chaleur spécifique apparaît vers quelques °K; et que le ΔS correspondant est $c\text{R} \log (2 \text{J} + 1)$. Il se peut alors que l'anomalie de l'échantillon 3 soit due au désordre progressif d'une fraction des spins du dysprosium à des températures encore éloignées de son point de Curie, sous l'influence du supraconducteur tantale.

Si les chaleurs spécifiques des échantillons 1 et 2, ainsi que de celui de Dash et coll., semblent fortement modifiées par la présence des impuretés, celle de l'échantillon 3 s'adapte bien à l'expression

$$\text{C} = \text{AT}^{-2} + \gamma\text{T} + \beta\text{T}^3 \tag{1}$$

qui ne tient compte que des contributions venant du dysprosium pur, à savoir celle d'origine hyperfine (AT^{-2}), celle due aux électrons de conduction (γT) et celle du réseau (βT^3). Ceci est démontré par les figures 2 et 3,

où l'on a pu faire tomber les points expérimentaux sur les droites qui représentent l'équation (1) en choisissant $A = 30 \pm 2$ mJ mole^{-1}/deg, $\gamma = 9{,}0 \pm 0{,}3$ mJ/mole^{-1}/deg^{-2} et $\beta = 0{,}22 \pm 0{,}02$ mJ/mole^{-1}/deg^{-4}.

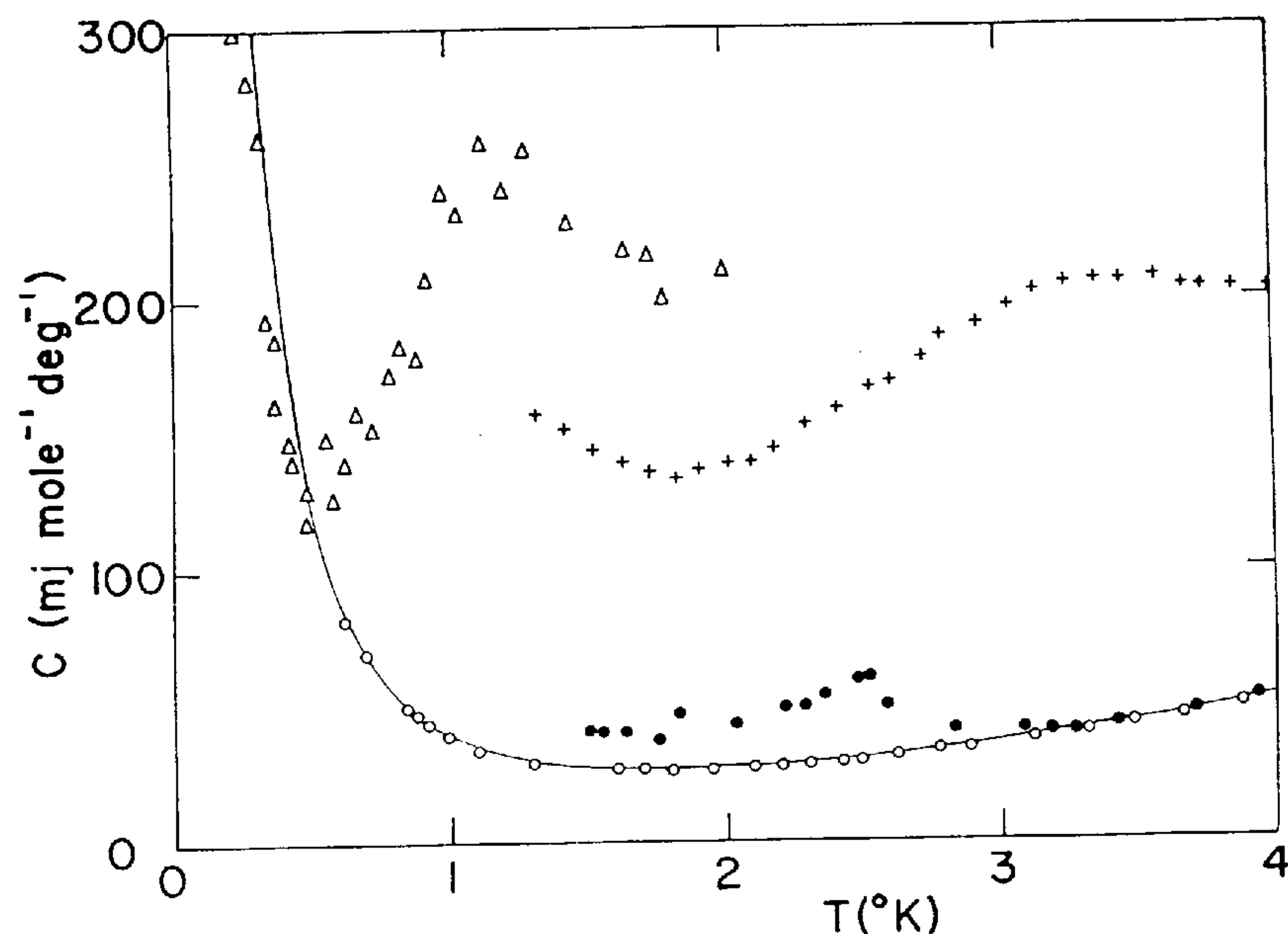


Fig. 1. — La chaleur spécifique des différents échantillons de dysprosium. Dash et al. : Δ; ce travail, échantillon 1 : +; échantillon 2 : ●; échantillon 3 : ○.

Si, comme nous l'avons supposé, la chaleur spécifique des ondes de spin dans le dysprosium est négligeable au-dessous de 4°K, la valeur de β ci-dessus conduit à une valeur de θ_0, la température de Debye au voisinage du zéro absolu, de 207 ± 7°K. Une contribution éventuelle d'ondes

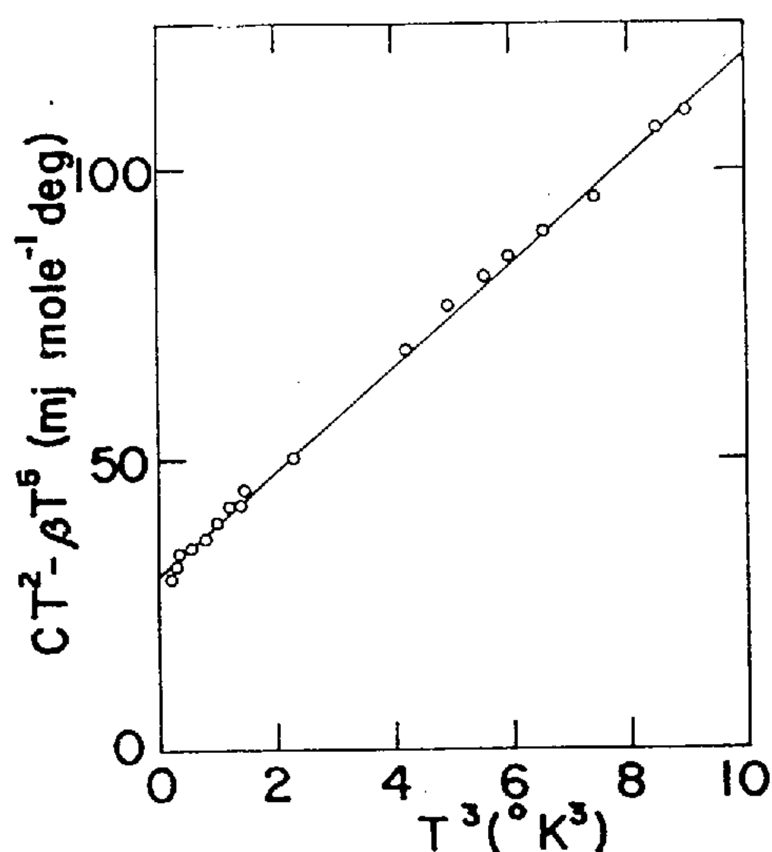


Fig. 2.

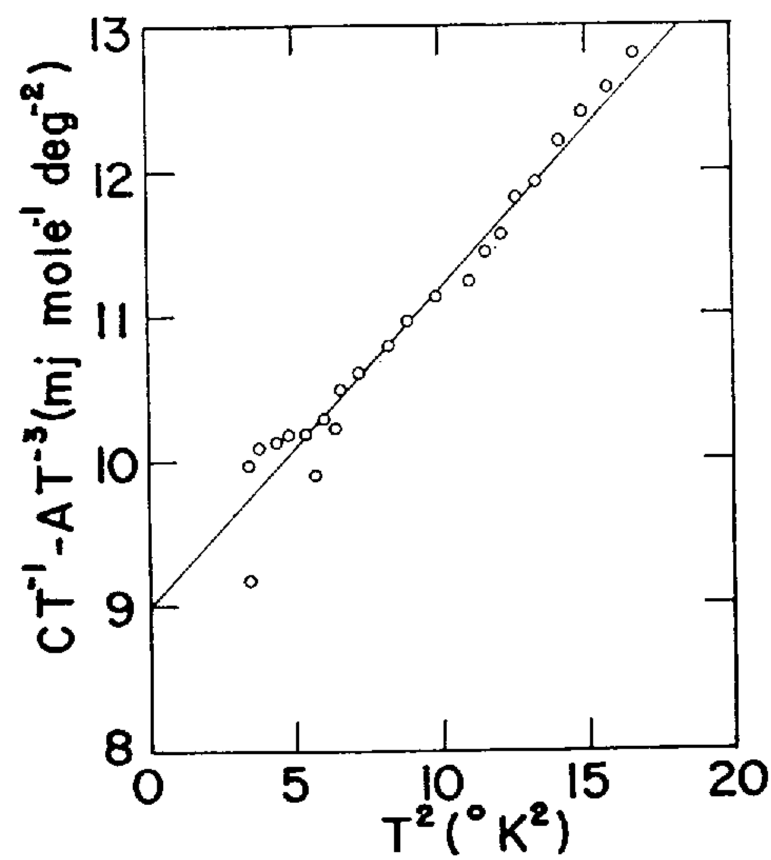


Fig. 3.

Corrélation des chaleurs spécifiques de l'échantillon 3 à l'aide de l'équation (1); Fig. 2 : de 0,5 à 2°K; Fig. 3 : de 2 à 4°K.

de spin conduirait à un θ_0 légèrement plus grand. On peut également définir une température de Debye en partant de l'entropie du réseau à l'ambiante : Griffel et coll. [8] ont trouvé ainsi $\theta' = 158^\circ K$ pour le dysprosium. L'écart de θ_0 et θ' est dû à la nature du spectre des phonons. Cependant il est intéressant de constater que si $\theta_0/\theta' = 1,31 \pm 0,03$ pour le dysprosium, pour les trois autres métaux hexagonaux les mieux étudiés de ce point de vue, le cadmium [8], le magnésium [9] et le zinc [9], on a précisément trouvé des valeurs de θ_0/θ' de cet ordre.

Notre détermination expérimentale de γ est en bon accord avec les valeurs estimées pour des métaux à structure analogue, tels que le lanthane [10], le lutécium [11] et l'yttrium [11].

Notre valeur de A peut faire l'objet d'une comparaison avec la détermination des constantes hyperfines par résonance électronique de dysprosium dilué dans $Y(CH_3COO)_3.4H_2O$ [12]. En prenant, dans le sel, un état de base $J_z = \pm 11/2$ pour l'ion Dy (qui conduit à $g_{||} = 14,7$ au lieu de 13,6 observé expérimentalement), et en supposant au contraire $J_z = 15/2$ pour l'ion Dy dans le métal, on calcule $A_{\text{métal}}/A_{\text{sel}} = 1,86$, tandis que la valeur expérimentale de ce rapport est $2,34 \pm 0,25$.

(*) Séance du 21 août 1961.

(1) B. Dreyfus, B. B. Goodman, G. Trolliet et L. Weil, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1743.

(2) Les fournisseurs de ces échantillons étaient : 1° Dr. G. W. Pratt, Lincoln Laboratories, M. I. T., U. S. A.; 2° Prof. F. H. Spedding, Iowa State College, U. S. A.; 3° Johnson, Matthey et Cie.

(3) J. G. Dash, R. D. Taylor et R. P. Craig, *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Physics*, Toronto, 1961, p. 705.

(4) R. M. Stanton, L. D. Jennings et F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 630.

(5) N. Kurti et R. S. Safrata, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 780.

(6) N. E. Philips et B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 105.

(7) M. Griffel, R. E. Skochdopole et F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 75.

(8) P. L. Smith et N. M. Wolcott, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 854.

(9) P. L. Smith, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 744.

(10) D. H. Parkinson, F. E. Simon et F. H. Spedding, *Proc. Roy. Soc.*, A 207, 1951, p. 137; A. Berman, M. W. Zemansky et H. A. Boorse, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 70.

(11) L. D. Jennings, R. E. Miller et F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1849.

(12) J. W. Orton, *Rep. Prog. Phys.*, 22, 1959, p. 204.

(*Laboratoire de Basses températures, C. N. R. S., Institut Fourier, Université de Grenoble.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Raies parasites produites par modulation en amplitude du champ excitateur.* Note (*) de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide d'un spectrographe en champ faible, on constate qu'une très légère modulation en amplitude du champ excitateur h_1, due par exemple à un défaut résiduel de filtrage des alimentations, fait apparaître deux raies parasites de part et d'autre de la résonance. Nous donnons la théorie de ce phénomène qui peut servir à mesurer le champ excitateur h_1.

Résultats expérimentaux. — L'appareil utilisé ([1]) fonctionne à fréquence fixe (12 000 Hz) avec un balayage lent en champ. A l'aide d'un dispositif de bobines croisées de Bloch et d'un détecteur synchrone, on observe à volonté les composantes u et v du moment nucléaire macroscopique. Lorsque la composante tournante utile h_1 du champ excitateur atteint une valeur de quelques mG, on observe deux raies parasites disposées symétriquement par rapport à la résonance H_0 (*fig.* 1). On remarque sur cette figure :

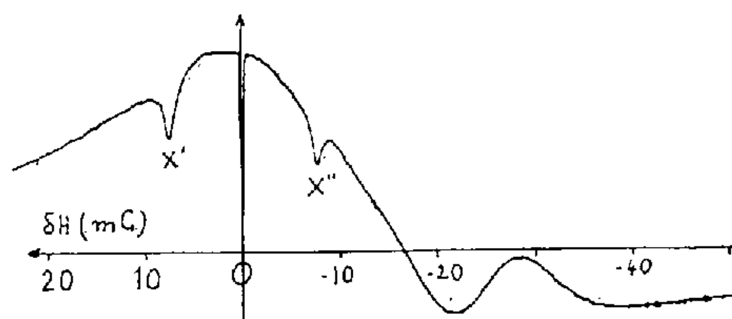


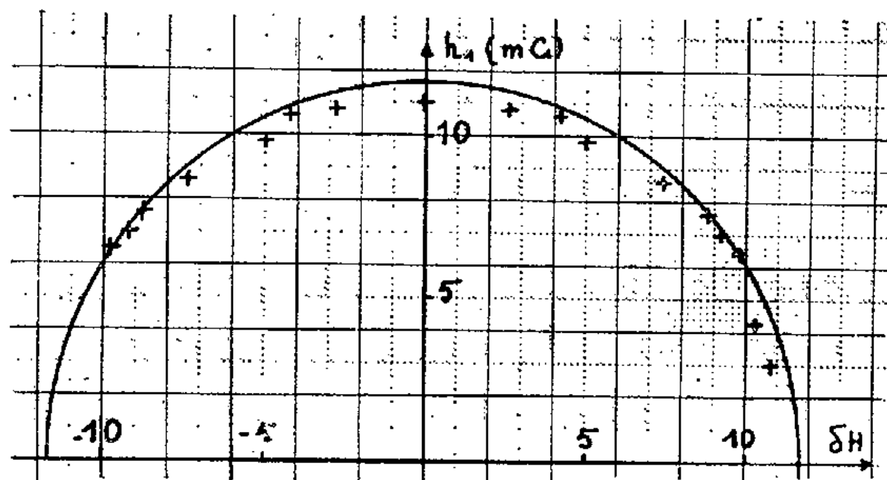
Fig. 1. — Signal de dispersion pour h_1 = 8,6 mG. Raies parasites en x', x'' de part et d'autre de la résonance H_0 (la discontinuité qu'on distingue à la résonance est un top de repérage).

1° que le signal principal est très large; les raies parasites x' et x'' forment deux dépressions, c'est-à-dire qu'il y a diminution de la composante horizontale u du moment magnétique nucléaire;

2° que la forme du signal principal est très différente de celle qu'on observe habituellement pour une raie de dispersion; cette particularité due à l'écoulement du liquide n'intervient pas ici et sera par ailleurs expliquée dans une publication ultérieure.

La position des raies parasites dépend de l'amplitude de h_1. Pour $h_1 \geq 11,2$ mG elles disparaissent. Pour $h_1 = 11$ mG les deux raies sont confondues en H_0. Si h_1 décroît à partir de cette valeur, les raies s'écartent (*fig.* 2). Les points représentant la position des raies en fonction de h_1 se placent à 5 % sur un cercle de rayon 11,7 mG. Un champ de 11,7 mG correspond à une fréquence de précession de 50 Hz suivant la formule $\omega = \gamma H$. (La différence entre 11,7 mG et la valeur de 11 mG donnée plus haut doit être imputée à l'imprécision de l'étalonnage des bobines excitatrices.)

Interprétation théorique. — Les bobines de champ h_1 sont alimentées par un oscillateur à 12 kHz. L'amplitude de l'oscillation est légèrement modulée par le 50 Hz du secteur imparfaitement filtré par l'alimentation haute tension (modulation de l'ordre de 1 %). Le champ excitateur peut



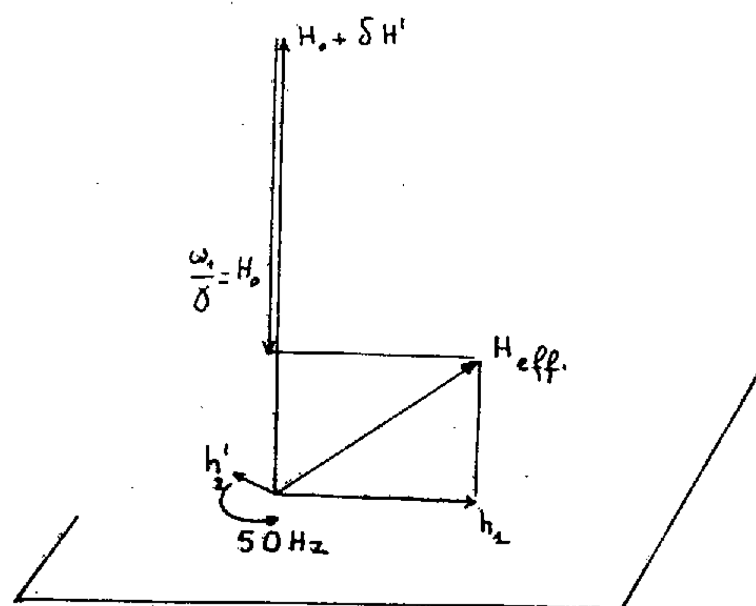


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — En abscisse : position des raies par rapport à H_0; en ordonnées : amplitude du champ tournant h_1. Le cercle a pour rayon 11,7 mG.

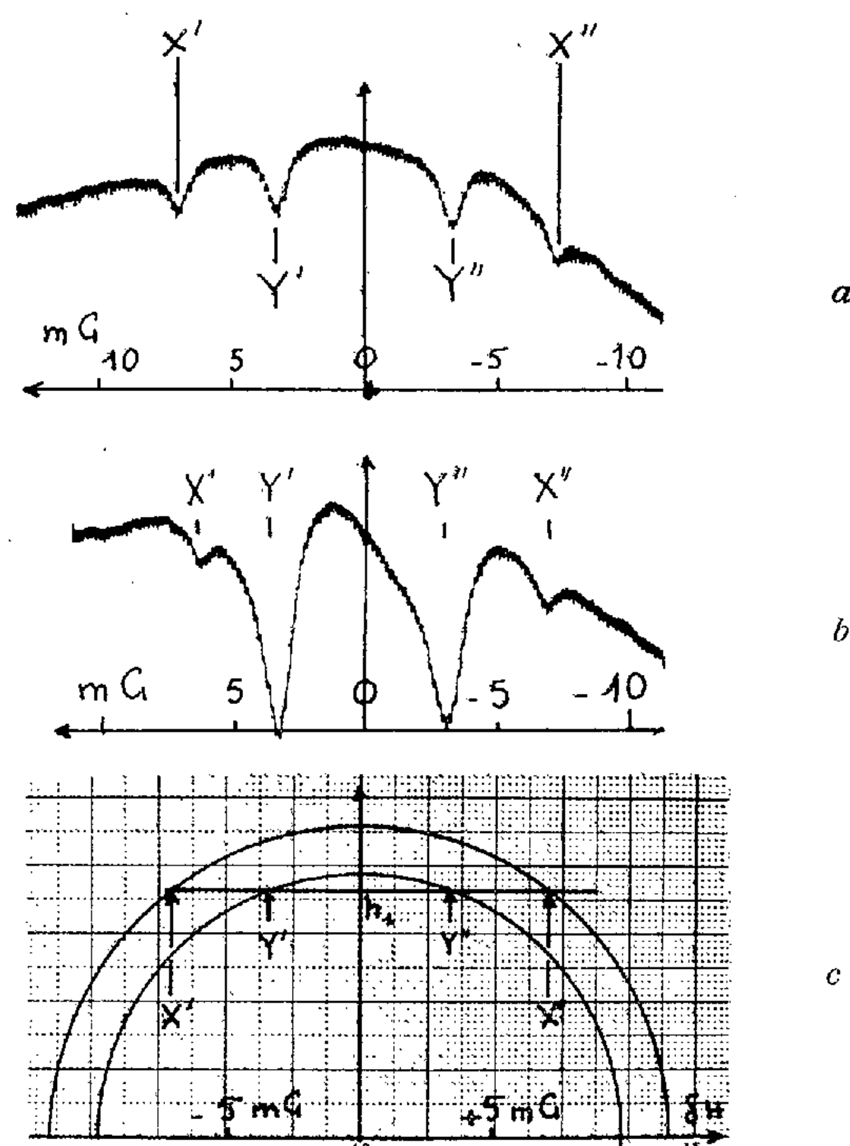


Fig. 4. — Double modulation. La modulation à 50 Hz produit toujours les deux raies x', x'' distantes de 6,6 mG. Une modulation supplémentaire à 42,3 Hz produit les raies y', y'' distantes de 14,3 mG. Amplitude de $h_1 = 9{,}35$ mG. *a.* la modulation à 42,3 Hz est de 1,5 % environ; *b.* la modulation à 42,3 Hz est de 6 %. Aux points y', y'' la composante u du moment nucléaire est nulle; *c.* construction utilisant la formule (1). Les cercles ont pour rayons respectivement

$$9{,}92\,\text{mG} = \frac{2\pi \times 42{,}3}{\gamma} \quad \text{et} \quad 11{,}7\,\text{mG} = \frac{2\pi \times 50}{\gamma}.$$

On trouve x', x'' distantes de 6,8 mG, y', y'' de 14,1 mG.

donc être décomposé en trois champs :

— un champ tournant h_1 d'amplitude quelques mG de fréquence 12 000 Hz (on néglige l'autre composante tournante);

— deux champs tournants h'_2 et h''_2 de fréquences respectives 12 050 et 11 950 Hz dont l'amplitude est 100 fois plus faible; on ne prend que les composantes tournant dans le même sens que h_1. La figure 3 représente la construction du champ efficace dans le trièdre tournant avec h_1, pour une valeur du champ directeur $H_0 + \delta H'$. Par rapport à ce trièdre le champ h'_2 tourne à la fréquence $12\,050 - 12\,000 = 50$ Hz. Lorsque H' est tel que

$$H_{\text{eff}} = \sqrt{\delta H'^2 + h_1^2} = \frac{2\pi \times 50}{\gamma} = 11{,}7 \text{ mG}, \tag{1}$$

la fréquence propre des protons autour de H_{eff} dans le trièdre tournant, est égale à 50 Hz. On comprend que le champ h'_2 qui a justement cette fréquence relative puisse modifier le signal en écartant les moments MN

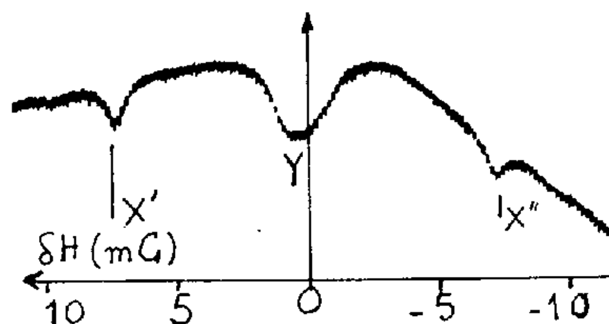


Fig. 5. — $h_1 = 9{,}35$ mG; fréquence de modulation 38,9 Hz $[(1/2\pi)\gamma h_1]$.
Les deux raies y sont confondues.

de leur position de régime normal. L'équation (1) est celle d'un cercle de rayon 11,7 mG. On a évidemment le même phénomène pour h''_2 lorsque $\delta H'' = -\delta H'$, ce qui donne une raie symétrique.

Nous avons vérifié le bien-fondé de cette interprétation en produisant une modulation supplémentaire de h_1, à une fréquence différente de 50 Hz. On voit alors quatre raies. Ainsi que le montre la figure 4, la position des quatre raies est bien conforme à la théorie.

Cette méthode permet d'étalonner les bobines de champ h_1. Il suffit de chercher, pour une intensité de courant donnée dans les bobines, la fréquence de modulation f qui donne deux raies confondues; on a à ce moment-là : $h_1 = 2\pi f/\gamma$ (*fig.* 5).

Signalons qu'une méthode semblable a été utilisée par W. Anderson (²) en champ fort. Il utilisait deux oscillateurs à quartz de fréquence $f_1 = \omega_1/2\pi$ et f_2 légèrement différentes. La différence $f_2 - f_1$ permettait d'étalonner h_1, alors qu'ici c'est la fréquence de modulation qui joue ce rôle. Il nous a paru intéressant de montrer que ce phénomène était observable en champ faible, par une méthode plus simple, bien que la forme des raies soit tout à fait différente.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(¹) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.

(²) W. A. Anderson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 151.

(*Université de Paris, Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, 33, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

THÉORIE DES PLASMAS. — *Neutralisation d'un faisceau d'ions par injection d'électrons : solutions générales dépendant du temps.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note [1] on a étudié la neutralisation d'un faisceau d'ions par injection d'électrons, en se limitant aux solutions indépendantes du temps; celles-ci n'existent que si, au niveau de l'injection, les densités de courant électronique et ionique sont égales, et si la largeur de bande du spectre des vitesses électroniques est inférieure à la vitesse moyenne ionique. Dans les problèmes de propulsion ionique, cette dernière condition n'est jamais réalisée. On est donc conduit à étudier les solutions générales, dépendant du temps : c'est l'objet de la présente Note.

En introduisant les notations sans dimensions suivantes : $\varkappa = \nu/2\omega_p$, $Z = \omega_p z/v_i$, $T = \omega_p t$ et les fonctions

$$\mathcal{J}_0(T) = \frac{1}{1-\alpha}\left[\int_0^T i_0(T)\,dT + 2\varkappa\, i_0(T) + i'_0(T)\right]$$

et

$$\mathcal{L}_0(T) = e^{-\varkappa T}\int_0^T e^{\varkappa T}\mathcal{J}_0(T)\,dT,$$

la solution générale, dépendant du temps, du système d'équations aux dérivées partielles (Fokker-Planck, Maxwell), obtenu avec les hypothèses de [1], s'écrit

$$\begin{aligned} u(Z,T) = {} & \frac{1+\alpha}{2\alpha}e^{-\varkappa\frac{Z}{1-\alpha}}u_0\left(T-\frac{Z}{1-\alpha}\right) - \frac{1-\alpha}{2\alpha}e^{-\varkappa\frac{Z}{1+\alpha}}u_0\left(T-\frac{Z}{1+\alpha}\right) + \frac{1-\alpha}{2\alpha}e^{-\varkappa\frac{Z}{1-\alpha}}, \\ & \mathcal{L}_0\left(T-\frac{Z}{1-\alpha}\right) - \frac{1-\alpha}{2\alpha}e^{-\varkappa\frac{Z}{1+\alpha}}\mathcal{L}_0\left(T-\frac{Z}{1+\alpha}\right) - \frac{\sqrt{1-\varkappa^2}}{\sqrt{1-\alpha^2}}\frac{Z}{2}e^{-\varkappa\frac{Z}{1-\alpha^2}}\int_0^\pi e^{\varkappa\frac{\alpha Z}{1-\alpha^2}\cos\theta}, \\ & J_1\left(\frac{\sqrt{1-\varkappa^2}}{\sqrt{1-\alpha^2}}Z\sin\theta\right)\left\{\left(1-\frac{1}{\alpha}\cos\theta\right)u_0\left(T-\frac{Z}{1-\alpha^2}+\frac{\alpha Z}{1-\alpha^2}\cos\theta\right)\right. \\ & \left. - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cos\theta\,\mathcal{L}_0\left(T-\frac{Z}{1-\alpha^2}+\frac{\alpha Z}{1-\alpha^2}\cos\theta\right)\right\}d\theta \qquad (I) \end{aligned}$$

si $\alpha < 1$ (α = écart-type de la distribution des vitesses électroniques/vitesse moyenne ionique).

Pour $\alpha > 1$, la formule est la même, J_1 étant remplacé par $-I_1$ et $\sqrt{1-\alpha^2}$ par $\sqrt{\alpha^2-1}$; les termes d'amortissement $\exp-[\varkappa Z/(1-\alpha)]$, $\exp-[\varkappa Z/(1-\alpha^2)]$ deviennent des termes d'amplification $\exp[\varkappa Z/(\alpha-1)]$, $\exp[\varkappa Z/(\alpha^2-1)]$ (J_1 et I_1, fonctions de Bessel de première espèce, d'ordre 1, normale est modifiée).

Au voisinage immédiat de $\alpha = 1$, les phénomènes non linéaires sont essentiels, la formule (1) n'est plus valable.

Les données — qui s'introduisent mathématiquement comme conditions aux limites — sont, rappelons-le, $u_0(T) = u(0, T)$, écart, au niveau

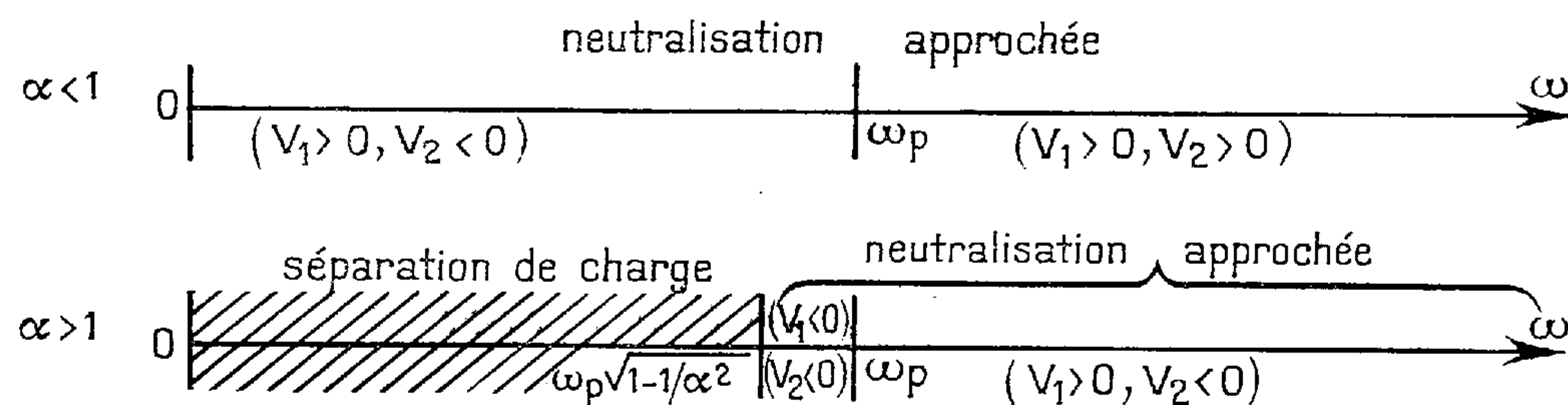
$Z = 0$ de l'injection, à la neutralité en densité

$$\left[u(Z, T) = \frac{n_e(Z, T) - n_i}{n_i}\right] \quad \text{et} \quad i_0(T) = \frac{j_0(T)}{n_i e v_i}$$

[j_0 (T), densité de courant totale au niveau de l'injection; n_i et v_i, densité et vitesse moyenne ioniques].

Sur la formule (1) ci-dessus, u (Z, T) apparaît comme somme d'ondes se propageant à des vitesses $V_1 = 1 - \alpha$ [soit, dans l'espace réel des z, $v_1 = v_i (1 - \alpha)$] et $V_2 = 1 + \alpha$, et de deux ondes, dont les composantes spectrales — paramètre θ — ont des vitesses V, $V_1 < V < V_2$.

Si l'on fait $i_0 (T) \equiv 0$ et $u_0 (T) \equiv u_0 = \text{const.}$, $\mathcal{L}_0 (T) \equiv 0$; on peut montrer que la formule (1) redonne bien les solutions $u (z)$ indépendantes du temps étudiées en [1].



Si l'on fait $u_0 (T) \equiv 0$ et $i_0 (T) \equiv i_0 = \text{const.}$, on obtient pour u (Z, T) une fonction de Z et T qui n'est pas bornée (si les collisions sont négligées, $\varkappa = 0$, on a

$$u(Z, T) = -\frac{i_0}{\sqrt{1-\alpha^2}}\left(T - \frac{Z}{1-\alpha^2}\right)\sin\frac{Z}{\sqrt{1-\alpha^2}}\Big) :$$

le faisceau mélangé se détruit donc. Mais cette hypothèse n'est pas réaliste physiquement, car on a alors, en $Z = 0$ (au niveau de la grille accélératrice des électrons) un champ électrique $E(0, T) = -(v_i m_e \omega_p/e)\, i_0 T$, qui tend, quand T croît, à accélérer davantage les électrons et par conséquent à réduire i_0. On a là un mécanisme auto-oscillateur.

Pour connaître l'influence d'oscillations (pulsation ω) au niveau de l'injection, sur le comportement ultérieur du faisceau, on est amené à étudier le cas où u_0 (T) [ou i_0 (T)] est une fonction sinusoïdale : $u_0 (T) = u_0 \cos \Omega T$ ($\Omega = \omega/\omega_p$). C'est d'ailleurs là le cas particulier le plus simple et le plus intéressant après u_0 (T) [ou i_0 (T)] constant.

Par transformation de Fourier on pourra toujours y réduire des cas plus généraux, où u_0 (T) est une fonction quelconque du temps (les équations en u ont été linéarisées). Par la considération de la fonction de corrélation on pourra en déduire la réponse du faisceau mélangé à des fluctuations aléatoires de densité (ou de vitesse électronique moyenne) au niveau de l'injection.

Pour rendre plus simple l'interprétation physique, on a introduit $u(T) = u_0 \cos \Omega T$ dans une formule (1) allégée en faisant $\varkappa = 0$ (collisions négligées).

Les résultats sont résumés par le tableau suivant :

Dans les zones de neutralisation approchée, $u(Z, T)$, résulte de la superposition de deux ondes (ondes de charge d'espace électroniques), de vitesses de phase V_1 et V_2 (vitesses réduites $= 1/\rho_i$ vitesses réelles)

$$V_1 = \frac{\Omega}{\Omega^2 - 1}\left[\Omega + \sqrt{1 - \alpha^2 + \alpha^2\Omega^2}\right], \qquad V_2 = \frac{\Omega}{\Omega^2 - 1}\left[\Omega - \sqrt{1 - \alpha^2 + \alpha^2\Omega^2}\right].$$

Pour $\Omega = 0$, $V_1 = V_2 = 0$ et l'on retombe sur la solution $u(Z)$ indépendante du temps de [1]. Pour $\alpha = 0$ (électrons à la température 0, on retrouve la formule de Ramo [2] : $V_{1,2} = \omega/(\omega \pm \omega_p)$.

L'introduction des collisions ne modifie pas ces résultats; il y a seulement apparition d'une atténuation dans les ondes qualifiées ci-dessus de progressives. Cette atténuation ne compense pas l'amplification dans le cas $\alpha > 1$, $\Omega < \sqrt{1 - (1/\alpha^2)}$.

Il apparaît donc, dans ce cas $\alpha > 1$, qui est celui de la propulsion ionique, une solution dépendant du temps conduisant à une neutralisation approchée (il n'existait pas de solution indépendante du temps) : il faut moduler la tension grille à une pulsation $\omega > \omega_c = \sqrt{1 - (1/\alpha^2)}\, \omega_p$.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) J.-M. Dolique, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 818.

(2) S. Ramo, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 276.

GÉOMAGNÉTISME. — *Sur une propriété de l'activité magnétique nocturne à la station Dumont d'Urville (Terre Adélie).* Note de M. **André Lebeau**, transmise par M. Jean Coulomb.

Le vecteur perturbation du champ magnétique horizontal pendant les baies nocturnes est orienté dans une direction opposée à la direction du soleil vu du centre de la zone aurorale. Cette direction coïncide avec celle des arcs auroraux circumzénithaux observés par G. Weill. Il n'apparaît pas de corrélation directe entre les deux phénomènes.

Dans le cadre de la participation française à l'Année Géophysique Internationale, un observatoire a été créé en Terre Adélie au cours des premiers mois de l'année 1957 (coordonnées géographiques, 140°01′ Est, 66°40′ Sud, coordonnées géomagnétiques, 230°9 Est, 75°,6 Sud). Le programme comportait des enregistrements magnétiques classiques.

En dehors des périodes orageuses, les agitations de type diurne et de type nocturne (agitations J et N de P. N. Mayaud) apparaissent avec netteté sur ces enregistrements. L'agitation nocturne comporte le plus souvent des perturbations en forme de baie qui apparaissent au milieu de périodes de calme relatif. A ces baies correspondent des tracés remarquablement identiques sur les composantes X et Z (*fig.* 1). Cette identité des tracés est caractéristique de l'agitation nocturne, et l'apparition de tracés différents signale le début de l'agitation diurne. Les baies nocturnes

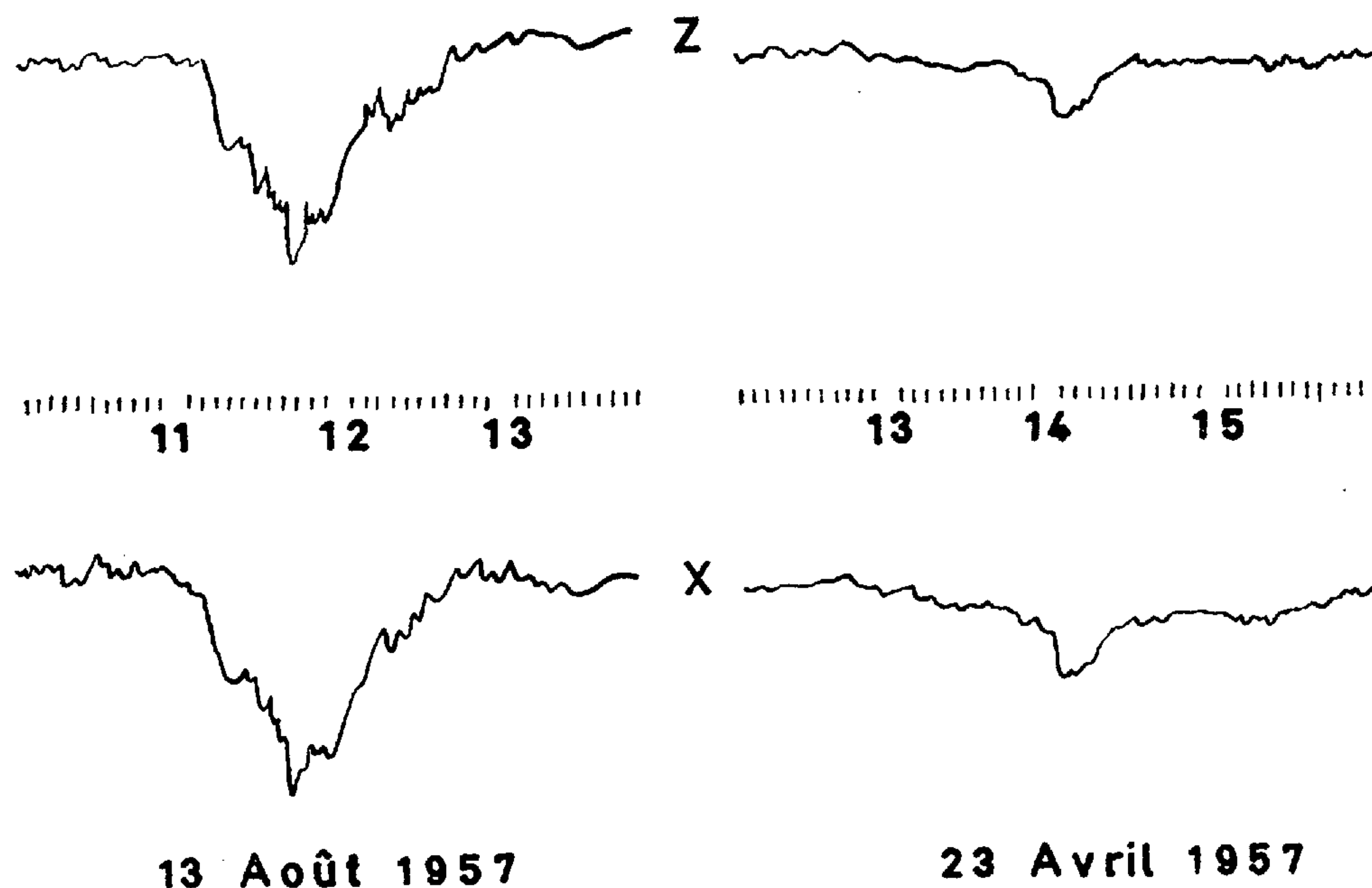


Fig. 1. - Deux exemples de baies nocturnes (Composantes Z et X)

présentent à leur sommet des indentations plus ou moins profondes qui se traduisent, sur les enregistrements rapides, par des oscillations ayant l'allure de p. t.

Nous nous sommes intéressé à la perturbation du vecteur composante horizontale pendant les baies. Quand ces baies apparaissent au milieu d'une période de calme magnétique, il est possible de rétablir empiriquement, par continuité, la variation d'un champ non perturbé. On définit la perturbation par l'écart entre ce champ non perturbé et le champ observé.

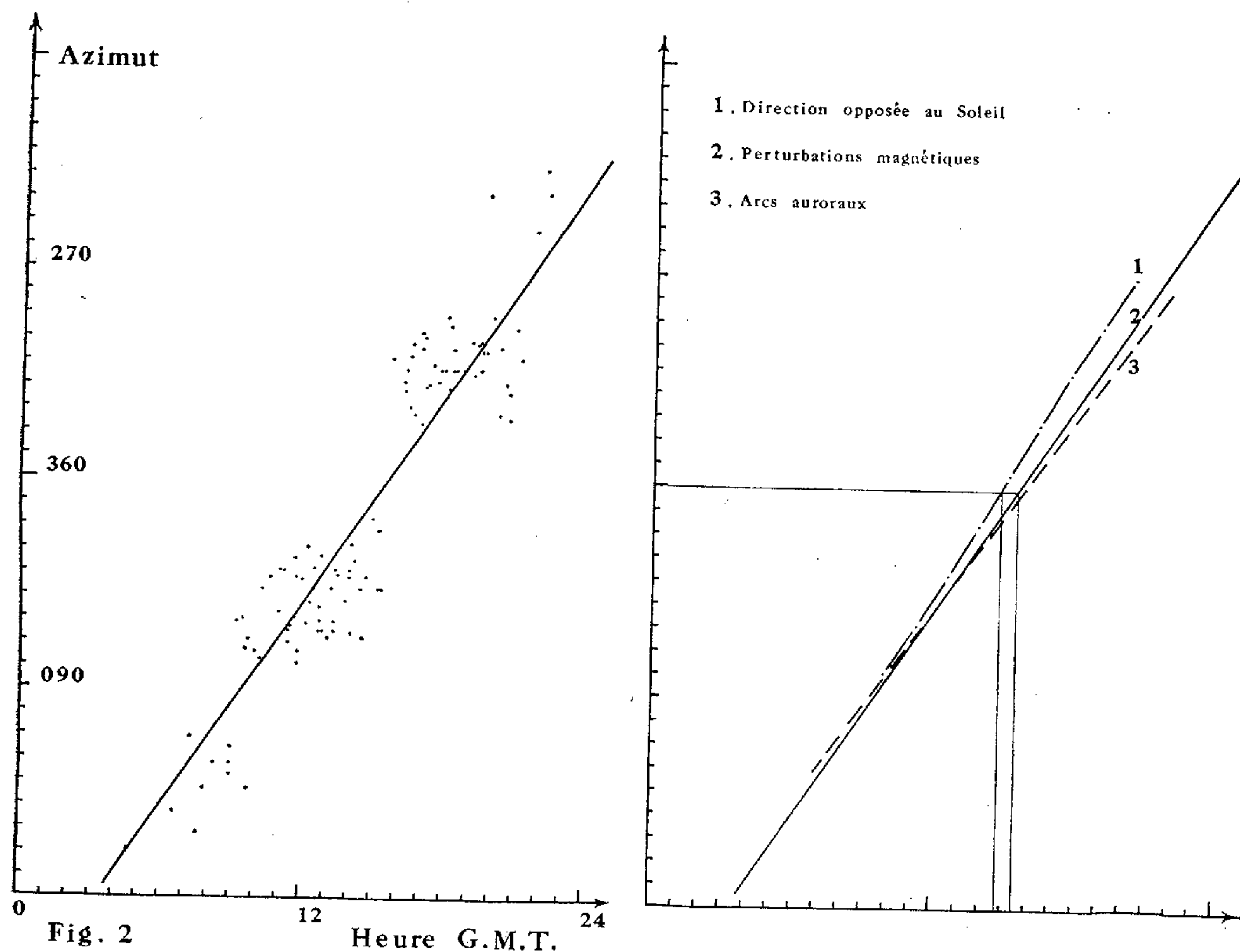


Fig. 2

Ce procédé nous a permis d'attacher à chaque baie un vecteur perturbation relatif au sommet de la baie. La précision avec laquelle est défini ce vecteur est limitée par les indentations et par l'existence d'un fond d'agitation.

Nous avons identifié et analysé 109 baies pour les mois d'avril à décembre 1957. Pour chacune, nous avons calculé l'azimut du vecteur perturbation et nous avons porté les valeurs trouvées en fonction de l'heure G. M. T. (*fig.* 2). Ce travail fait apparaître une dépendance linéaire marquée de l'azimut vis-à-vis de l'heure. Le calcul de la droite des moindres carrés indique que cette dépendance correspond à une rotation du vecteur perturbation très voisine de 15° dans l'heure (valeur calculée : 14°50′). Le vecteur perturbation demeure orienté dans une direction sensiblement opposée à celle du Soleil. Il passe au Nord à 15 h 31 mn G. M. T.

Ces résultats sont à rapprocher des observations de G. Weill (1) concernant la rotation des arcs auroraux circumzénithaux observés à la station Dumont d'Urville. Les conclusions de Weill ont été généralisées par Denholm et Bond (2) et par Neil-Davis (3) à l'ensemble des régions de haute latitude des deux hémisphères. La droite obtenue par Weill coïncide remarquablement avec la nôtre. Ceci suggère que les aurores de haute latitude et les perturbations nocturnes sont deux aspects d'un même phénomène. Cependant un examen sommaire des observations faites à Dumont d'Urville semble montrer qu'il n'existe pas de corrélation simple entre les baies et les aurores circumzénithales. L'apparition d'une baie n'entraîne pas en général celle d'une aurore. La corrélation paraît plus marquée pour les baies qui présentent de fortes indentations. L'arc auroral et les indentations pourraient être des phénomènes locaux auxquels correspondrait un système de courants étendu générateur de la baie. On est conduit à envisager des courants perpendiculaires à la direction de l'arc auroral, c'est-à-dire sensiblement perpendiculaires à la direction du Soleil. Vers 15 h 30 mn G. M. T., ces courants seraient dirigés de l'Ouest vers l'Est.

L'écart entre l'heure de passage du Soleil au méridien inférieur et l'heure de passage des arcs auroraux et du vecteur perturbation par la direction Sud-Nord paraît significatif. On calcule que l'heure de passage du vecteur perturbation dans le plan méridien correspond à l'heure de passage du Soleil au méridien inférieur pour les points de longitude géographique 128°.

Compte tenu de la précision des diverses déterminations, cette valeur coïncide remarquablement avec la longitude géographique du centre de la zone aurorale australe (4).

(1) G. Weill, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2925.

(2) J. V. Denholm et F. R. Bond, *Orientation of polar auroras* (sous presse).

(3) T. Neil-Davis, *Geophys. Inst. Univ. Alaska. Scient. Rep.*, U. A. G., R 117, April 1961.

(4) F. R. Bond et F. Jacka, *Austr. J. Phys.*, 13, 1960, p. 610-612.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets thermiques observés au microcalorimètre lors de la teinture des fibres cellulosiques par les colorants réactifs.* Note (*) de M. **Alix-L. Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les colorants réactifs du type dichlorotriazinique qui réagissent à froid sur les fibres cellulosiques, et ceux des types monochlorotriazinique, chloropyrimidique et vinylsulfone qui réagissent à chaud, sont des colorants dont l'affinité pour la cellulose est faible; leur solidité néanmoins est excellente du fait de la réaction chimique ([1]). Nous pensons qu'il est possible de classer ces colorants du point de vue affinité et substantivité en étudiant les effets thermiques observés lors des teintures des fibres cellulosiques par ces colorants. Nous avons choisi pour cela le microcalorimètre E. Calvet ([2]).

Les teintures par colorants réactifs sont toujours réalisées en deux étapes. D'abord adsorption du colorant et sa diffusion dans la fibre, cette étape est facilitée par addition de chlorure de sodium. Puis on active la réaction du colorant avec les groupes hydroxy de la cellulose par intervention d'un agent alcalin. Nous avons mesuré les effets thermiques relatifs, d'une part à la « montée » de certains colorants sur les fibres cellulosiques (adsorption et diffusion), d'autre part à la réaction de ce colorant avec la fibre.

Cette étude réalisée en milieu hétérogène : phase liquide contenant le colorant et les adjuvants de teinture, et phase solide constituée par la fibre, a nécessité au préalable celle des effets thermiques se produisant lors du mélange des liquides utilisés. Ces effets sont tous quasi instantanés et nécessitent l'emploi du microcalorimètre E. Calvet en « balistique ».

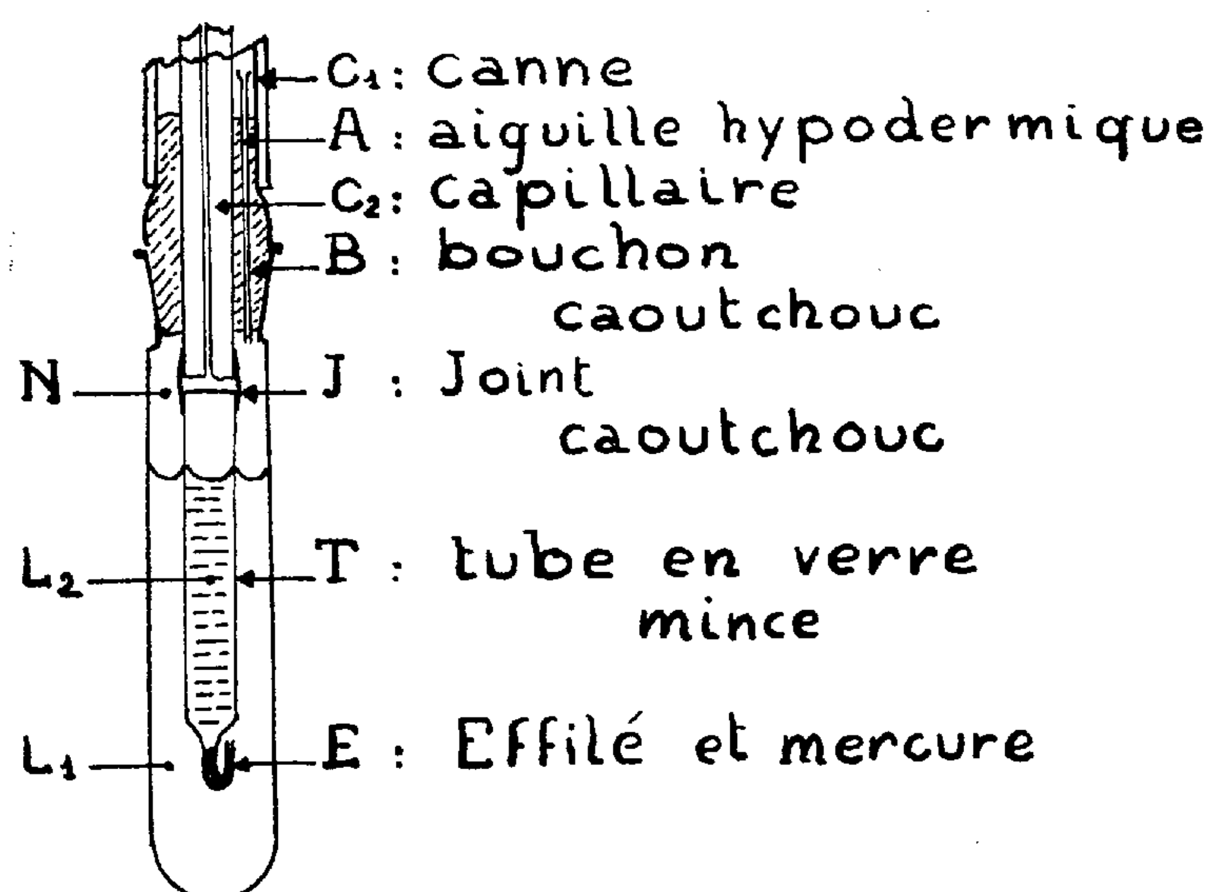
Nous avons tout d'abord utilisé les montages microcalorimétriques comportant la rupture d'un tube effilé en verre très mince de nature spéciale ([2]). Mais les phénomènes mécaniques mis en jeu produisent des effets thermiques balistiques trop grands vis-à-vis de ceux que nous devions mesurer. Nous avons donc mis au point avec Paul Goursot un nouveau montage dont le principe n'est plus basé sur la rupture d'un tube effilé mais sur l'éjection d'un des liquides dans l'autre (*figure*).

Une compression dans le tube T permet l'éjection du liquide L_2 et du mercure de l'effilé recourbé E dans le liquide L_1 grâce à une seringue extérieure au microcalorimètre et reliée au tube T par le capillaire C_2. Cette opération entraîne l'injection d'un certain volume d'air dans la cellule; l'expérience montre qu'il doit être minimal. On peut supprimer pratiquement ces perturbations en injectant de l'air à la température même

du microcalorimètre par une seringue placée au-dessus du bouchon B dans la canne C_1.

La fuite d'air provoquée par l'aiguille A est nécessaire pour obtenir une éjection complète du liquide L_2 dans le liquide L_1 ; lors de cette éjection il se produit en effet une surpression dans l'espace N. Cette fuite d'air chargé de vapeur du liquide L_1 cause une perte thermique verticale toujours nuisible. On supprime cette difficulté par la comparaison entre un essai à blanc et l'essai réel correspondant. Signalons cependant que cette cause d'erreur est fort diminuée en saturant avant toute expérience l'atmosphère de la canne C_1 en vapeur L_1.

Nous déterminons les effets purement mécaniques en opérant sur deux liquides L_1 et L_2 identiques. Ainsi, avec de l'eau bidistillée, l'éjection amène toujours des effets thermiques minimes, inférieurs à 3.10^{-3} cal.



Il en est de même pour le mélange de solution de chlorure de sodium ou de carbonate de sodium à même concentration.

Nous avons employé des solutions de chlorure de sodium 2 N et des solutions alcalines de carbonate de sodium 0,8 N. Nous avons choisi les trois sortes suivantes de fibres cellulosiques à cause de la gamme étalée d'accessibilité et de cristallinité qu'elles recouvrent : ramies à 50 % de taux moyen de cristallinité, coton hydrophyle chirurgical à 70 % et viscose fibranne à 40 %. Nous réalisons des teintures à 1 % de colorant par rapport au poids de la fibre et à 25°C.

Nous résumons dans le tableau ci-après quelques-uns des résultats ainsi obtenus. Nous rapportons les effets thermiques au poids en grammes de fibre ou au poids en kilogrammes de colorant réagi, dosé par polarographie.

Colorants.	Coton chirurgical. Montée (cal/g).	Coton chirurgical. Réaction.	Ramie. Montée (cal/g).	Ramie. Réaction.	Fibranne. Montée (cal/g).	Fibranne. Réaction.
Dichlorotriazine :						
Rouge............	0,35	0,29 cal/g 44,2 kcal/kg	0,40	0,24 cal/g 34,2 kcal/kg	0,11	0,19 cal/g 18,3 kcal/kg
Bleu..............	0,32	0,43 cal/g 67,5 kcal/kg	0,36	0,12 cal/g 22,2 kcal/kg	–	0,13 cal/g 18,4 kcal/kg
Monochlorotriazine :						
Rouge............	0,45	0,04 cal/g	0,40	0,08 cal/g	0,15	0,05 cal/g
Vinyl-sulfone :						
Rouge............	0,44	0,74 »	0,39	0,54 »	–	0,55 »
Chloropyrimidique :						
Bleu..............	0,60	0,05 »	0,45	–	0,20	0,07 »

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) A.-L. MARTIN, *Thèse*, Marseille, 1961.

(2) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du Centre National de la Recherche Scientifique,* 35 *bis, rue de Turenne, Marseille,* 3e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la nitruration de l'uranium en poudre par l'azote.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

La nitruration de l'uranium en poudre par l'azote est étudiée par thermogravimétrie entre 300 et 700°C. Les résultats obtenus mettent en évidence la complexité d'une réaction gaz-solide pulvérulent et notamment l'influence de la granulométrie.

Contrairement à celle de l'uranium massif [1], la nitruration de l'uranium en poudre par l'azote semble, du point de vue cinétique, avoir été assez peu étudiée. Nous avons donc essayé d'obtenir quelques informations sur cette réaction dans un domaine de températures de 300 à 700°C, sous des pressions d'azote échelonnées entre 50 et 760 mm. La poudre d'uranium est préparée par calciothermie. Les grains sont sensiblement sphériques et leur diamètre compris entre 2 et 20 μ. Nous les avons, en outre, pour certains essais, fractionnés en lots de diamètres voisins.

Cette étude a été faite par thermogravimétrie sur des échantillons constitués sensiblement par une monocouche de grains, de façon à minimiser l'incidence sur les courbes des processus diffusionnels. Des essais préliminaires, sur des grains de taille hétérogène, ont montré que la réaction débutait entre 300 et 350°C.

La figure 1 montre l'allure moyenne des isothermes obtenues entre 300 et 700°C. La dispersion de ces isothermes est inférieure à 10 %.

On remarque qu'il n'apparaît pas sur ces courbes de singularité correspondant au passage par la phase UN, bien que cette phase se forme certai-

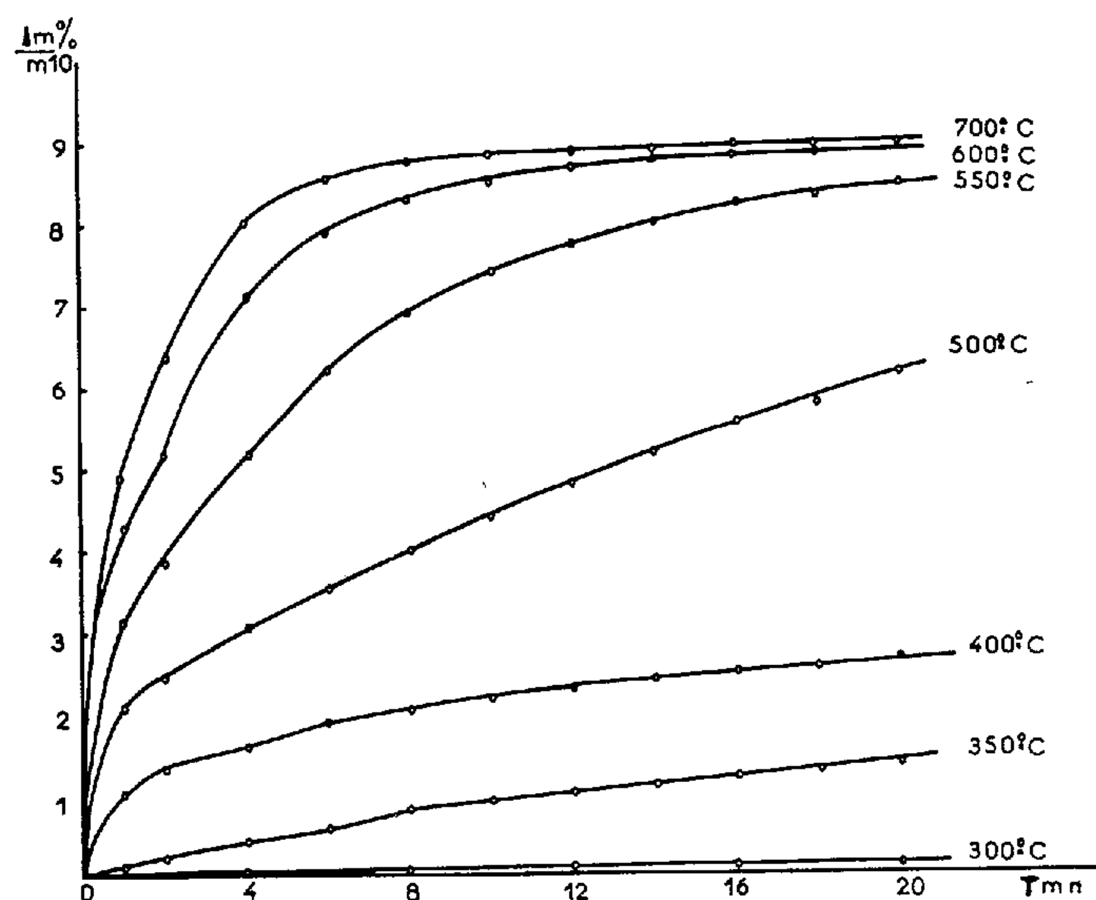


Fig. 1.

nement dans le premier stade de la réaction, comme le montrent des essais interrompus après quelques minutes. Au-dessus de 600°C, la réaction est pratiquement totale au bout de 30 mn, la formule du produit formé étant alors voisine de U_2N_3.

En évaluant, d'autre part, sur ces courbes la vitesse de réaction pendant les premières minutes et en extrapolant au temps 0, nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction entre 500 et 700°C. La valeur trouvée, 27 ± 2 kcal/mole, est en bon accord avec celle déterminée par Mallet et Gerds [1] pour la nitruration de l'uranium massif ($25,5 \pm 1,8$ kcal/mole). Nous pensons que cette détermination est assez

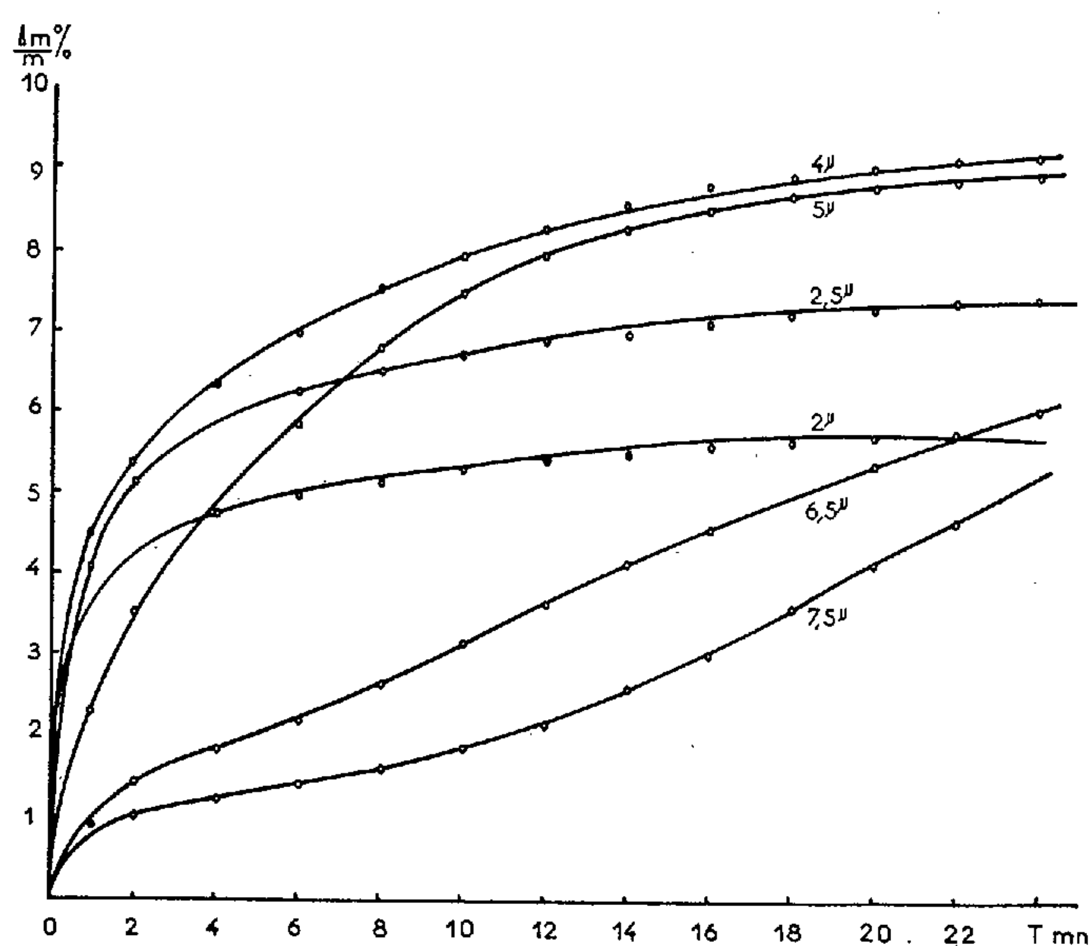


Fig. 2.

valable : en effet, la période de nucléation est ici très brève et ne modifie pas les courbes. D'autre part, le mode opératoire consistant à introduire le gaz sur l'échantillon déjà porté, sous vide, à la température de réaction, supprime la phase toujours incertaine de mise en température du solide. Il ne subsiste alors qu'une période initiale d'environ 1 mn où il n'est pas possible d'enregistrer la réaction et l'extrapolation à temps 0 de la courbe des vitesses paraît justifiée.

On note enfin, sur certaines courbes en particulier, une inflexion correspondant à une accélération de la réaction survenant à un moment où la vitesse avait déjà décru notablement. Il a été possible de la mieux faire apparaître en opérant sur des grains de taille homogène. Cet aspect est très net avec les plus grosses particules (*fig.* 2). Il est probable que cette accélération est la conséquence d'un éclatement des grains qui renouvelle et accroît l'interface réactionnelle. Ce phénomène est d'autant plus sensible que les grains sont plus gros. Des examens au microscope électronique, avant et après le début de l'accélération, ont confirmé cette hypothèse.

On constate, par ailleurs, sur ces nouvelles courbes, que la vitesse de réaction croît, comme on peut s'y attendre, quand le diamètre des particules diminue, sauf dans le cas des plus petits diamètres ($< 2,5\ \mu$). Une quantité d'oxyde préexistant relativement plus grande, ainsi qu'un début de frittage, décelable avec ces particules, gênent vraisemblablement l'avancement de la réaction.

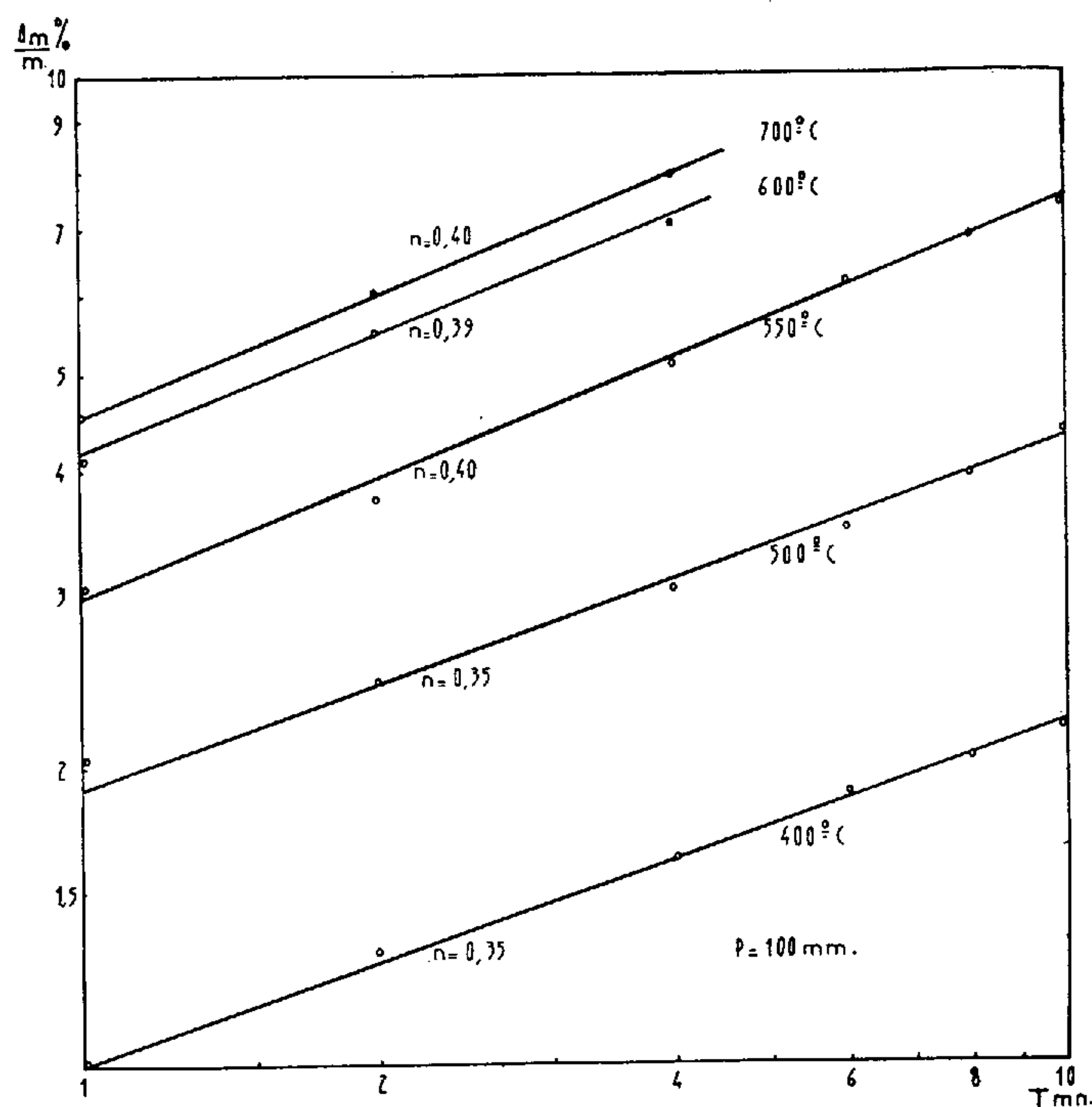


Fig. 3.

Les différentes courbes de la figure 2 admettent comme résultante l'isotherme obtenue à 500°C sur des grains de taille hétérogène (*fig.* 1). L'ensemble de ces phénomènes rend assez complexe l'utilisation des isothermes et en particulier l'établissement d'une loi de réaction. Indiquons toutefois que pendant les premières minutes, avant l'éclatement des grains, cette réaction ne suit pas une loi parabolique, mais plutôt une loi du type $\Delta m = \mathrm{K}t^n$ (*fig.* 3), où n est voisin de 1/3. Mais il conviendrait, pour poursuivre cette étude cinétique, de mieux caractériser et de mieux isoler les différentes étapes de la réaction et en particulier ses stades initiaux.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) N. W. Mallet et A. F. Gerds, *J. Electroch. Soc.*, 102, 1955, p. 292.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'une aura lumineuse dans la zone cathodique, observée en lumière transmise, pendant l'électro-cristallisation.* Note (*) de MM. **Pierre Renaud** et **René Baudoin**, présentée par M. Georges Champetier.

Au microscope on observe que lors du passage du courant le dépôt cathodique s'auréole d'une zone plus lumineuse que le fond de la préparation éclairé par transparence. Un condenseur sphérique souligne cet effet optique.

Nous avons été amenés à constater une aura dans la zone cathodique, pendant un dépôt électrolytique, lorsque nous avons entrepris l'étude microscopique de la cristallogenèse et que nous avons recouru à l'électro-cristallisation pour la produire. La première observation que nous avons faite à l'extrémité d'un fil de cuivre a eu lieu dans un tube de verre effilé qui produisait un effet de lentille cylindrique. Par la suite nous avons produit le phénomène sur une lame porte-objet.

Conditions optiques. — Pour observer un éclaircissement de la zone cathodique avec un microscope muni d'un condenseur ordinaire, la cathode doit se trouver au bord du champ lumineux, presque dans la pénombre. Il faut aussi que l'intensité lumineuse soit faible; elle doit correspondre à la tension minimale de chauffage du filament, ce qui donne à la lumière une couleur tirant sur le jaune.

Pour étudier plus facilement l'aura nous avons utilisé un microscope dont le condenseur, décrit par l'un de nous [1], consiste principalement en une lentille sphérique précédée d'un jeu de diaphragmes spéciaux, destinés à supprimer les rayons centraux et un secteur plus ou moins étendu des rayons marginaux de la caustique éclairant la préparation. Ainsi, la zone étudiée n'est éclairée que par une fraction de ces derniers, qui sont fortement inclinés sur l'axe optique du microscope. On obtient ainsi des effets assez comparables à la fois à ceux d'un éclairage sur fond noir et à ceux du contraste de phase.

On éclaire en lumière sensiblement monochromatique jaune ou amarante. Le faisceau lumineux doit être parfaitement centré, mais dissymétrique, en forme de croissant. Le sommet de la lentille sphérique doit se trouver au contact du fond de la cellule.

Cellule électrolytique. — La platine horizontale supporte une lame constituant le fond d'une microcuve, dont la profondeur est de l'ordre du millimètre. Elle est recouverte d'une lamelle mouillée par l'électrolyte. Les électrodes sont en cuivre ou en platine. Nous avons utilisé des solutions concentrées des cations suivants : Cu, Bi, Ag. Avec Cu l'aura est visible aux concentrations M, M/2, M/4, M/6.

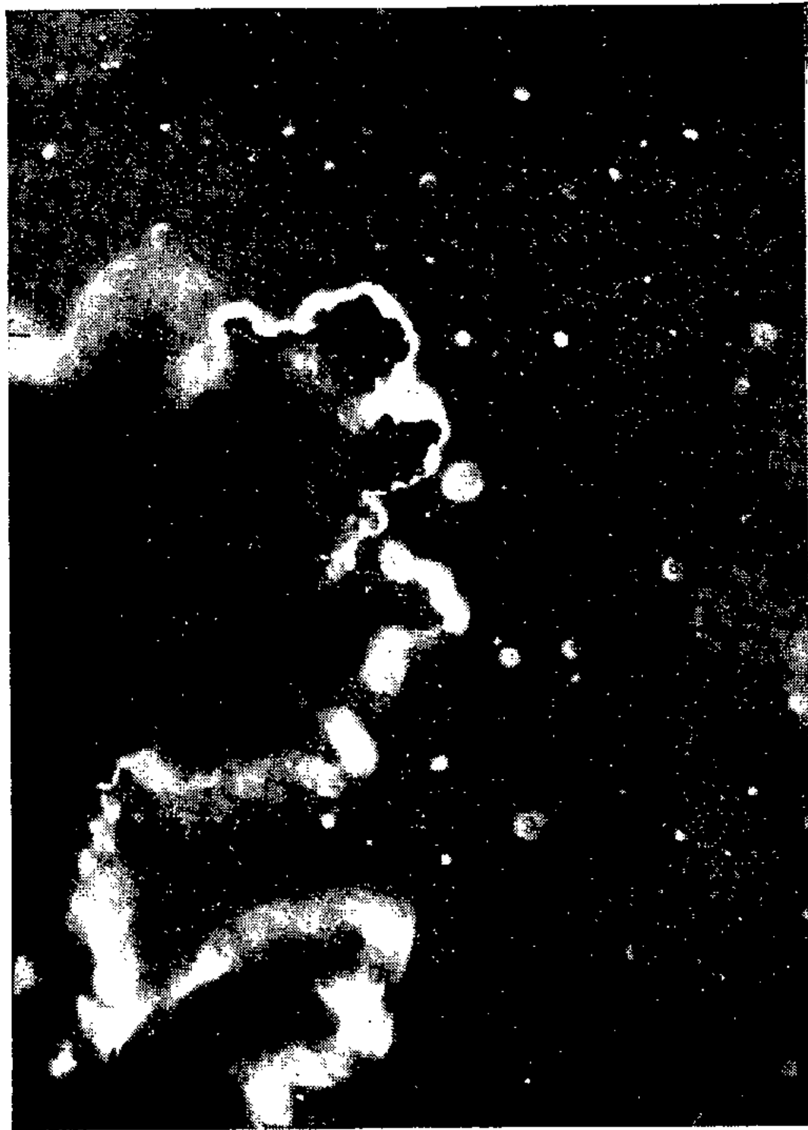


Fig. 1.



Fig. 2.

Observations. — La région de la cathode où se déposent les cristaux métalliques s'entoure d'une aura plus lumineuse que le reste de l'électrolyte, d'autant plus intense et plus développée que la densité de courant est élevée, de l'ordre de 10 A/cm^2.

On voit sur la figure 1 la zone de croissance des cristaux de cuivre, au moment où le courant est interrompu; elle est éclairée par des rayons très obliques. Lorsque le courant passe on obtient la figure 2, sur laquelle on voit que les contours cristallins sont flous et noyés dans une aura très lumineuse qui souligne les zones de croissance. Elle a une frontière nette avec le reste de l'électrolyte. Elle nous paraît délimiter la zone de décharge des cations. Après l'interruption du courant l'aura s'amincit, pâlit et disparaît lentement sur la cathode. Avec le cation Cu on pourrait attribuer l'aura à une diminution de l'absorption lumineuse du cation coloré, par suite de l'appauvrissement de l'électrolyte en cation. Mais l'aura se manifeste aussi avec des cations incolores tels que Ag et surtout Bi. Il s'agit donc plutôt d'une variation de l'indice de réfraction, qui est relié à la concentration en électrolyte. Une telle interprétation concorderait avec les observations de Wranglen (1) et de Ibl (3), qui ont recouru aux franges de diffraction du « Schlierenverfahren ». Ces franges correspondent à un appauvrissement de l'électrolyte, dans une couche épaisse d'environ 0,40 mm. Remarquons enfin qu'avec Bi la cathode s'accroît régulièrement, la progression de l'aura permet de suivre la croissance cristalline avec plus de certitude que l'examen direct du cristal. L'aura révèle clairement les variations des propriétés optiques de la solution, qui déforment les images si la préparation observée a une épaisseur appréciable.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) R. Baudoin, Brevet C. N. R. S., nº 784.669, déposé le 22 janvier 1959 et catalogue des 56e et 57e expositions de la Société française de Physique (1959 et 1960).

(2) *Acta Scand.*, 12, nº 7, 1958, p. 1543.

(3) *Electroch. Acta*, 1, 1959, p. 117.

(*Laboratoire*, 1, *rue Guy-de-la-Brosse*, *Paris*, 5e
et *Laboratoire du Professeur Baudoin*, *P. C. B.*, *section D.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude des aldéhydes aliphatiques en milieu anhydre.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Jean-Michel Savéant** et **Nils Moe**, transmise par M. Paul Pascal.

Les aldéhydes saturés contenant de 2 à 9 at de carbone ont été étudiés dans le diméthylformamide. Ils présentent une vague de diffusion, dont l'intensité très faible croît et tend vers une limite par addition de donneurs de protons (eau ou phénol). On admet la formation préalable d'un complexe aldéhyde-donneur.

La réduction polarographique des aldéhydes saturés est assez bien connue pour les premiers termes et en milieu aqueux [1]. Leur réduction est alors subordonnée à la dissociation de l'hydrate $R\text{-}CH(OH)_2$. On pouvait penser qu'en milieu anhydre on éviterait cette complication.

Nous avons choisi le diméthylformamide (DMF), soigneusement desséché. N'étant pas donneur de protons, ce solvant permet de mieux localiser les étapes d'addition de protons dans le mécanisme de la réduction. Les mesures ont été faites à 25°, en présence de chlorure de tétraéthylammonium. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'anode de mercure. Les intensités limite i_L sont rapportées à la concentration millimoléculaire. Nous exprimerons ses valeurs par la quantité $I = i_L / C\, m^{2/3}\, t^{1/6}$ en $\mu A.s_{1/2}.mg^{-2/3}.mM^{-1}.l$.

Une série d'aldéhydes aliphatiques saturés contenant de 2 à 9 at de carbone ont été examinés. Tous donnent une vague au voisinage de $E_{1/2} = -2$ V, mais avec une intensité anormalement faible, c'est-à-dire que I est voisin de 0,6 à 0,7, bien qu'il s'agisse d'une vague de diffusion d'après la variation de i_L en fonction de la hauteur de mercure. Cette intensité augmente fortement par addition d'un donneur de protons, tel que le phénol. I tend vers une valeur proche de 3 lorsque la concentration en phénol dépasse 5 mM/l. La vague conserve son caractère de diffusion.

Ainsi la réduction semble subordonnée à la présence d'un donneur de protons, formant préalablement au transfert d'électrons un complexe à pont d'hydrogène avec l'aldéhyde. La formation de ce complexe est lente par rapport à la diffusion, puisque d'une part la vague n'a pas l'allure cinétique et que, d'autre part, l'addition d'un donneur entraîne une variation de I.

La faible intensité initiale, en l'absence de phénol, est probablement imputable à la présence d'une petite quantité d'eau, capable de former un complexe analogue. Effectivement, la meilleure déshydratation du DMF nous a donné un solvant où le réactif de Karl Fischer permet de déceler 0,038 % d'eau, ce qui représente 21 mM/l. Une addition d'eau provoque une augmentation de I, comme par le phénol, mais qui reste inférieure à la limite obtenue.

L'étude précise est rendue difficile par un phénomène accessoire : avec les aldéhydes en C_2, C_3 et C_4, les mesures ne sont pas stables. L'intensité baisse en fonction du temps et tend vers une limite atteinte en quelques minutes (*fig.* 1 *a*). Nous attribuons ce fait à la formation de l'hydrate d'aldéhyde, non réductible. Cette réaction, classique dans les milieux riches en eau, y est instantanée. Elle est lente dans le DMF pauvre en eau.

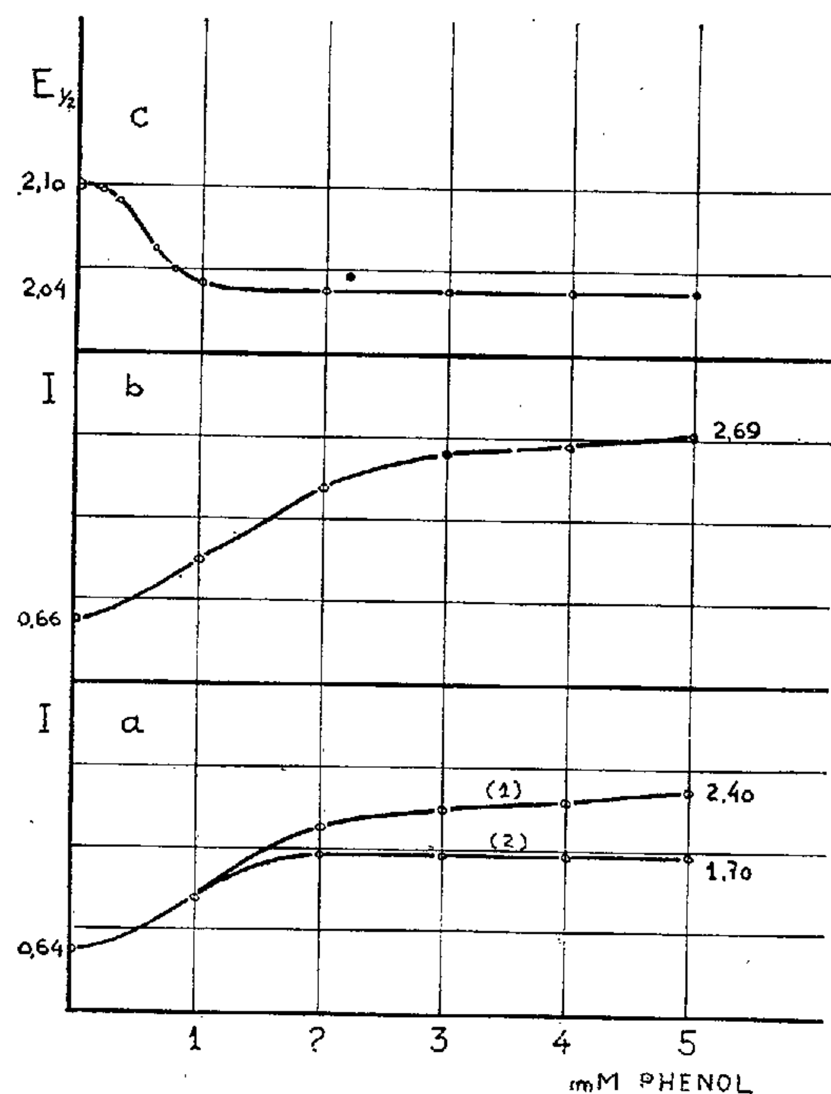


Fig. 1.

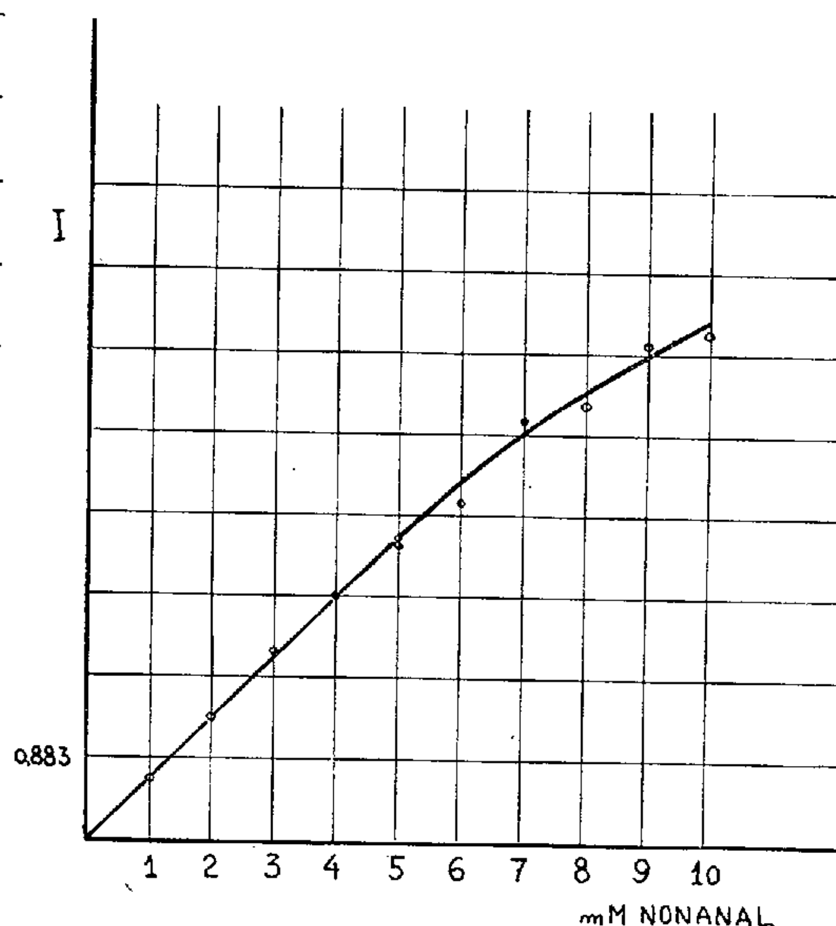


Fig. 2.

Fig. 1. — Effets de l'addition de phénol sur la vague d'aldéhyde (en concentration de 1 mM/l)dans le DMF.

a. Butanal : courants-limite (concentration résiduelle en eau : 0,061 %). courbe 1 : mesurés immédiatement; courbe 2 : stabilisés après quelques minutes.

b. Nonanal : courants-limite (concentration résiduelle en eau : 0,038 %).

c. Nonanal : potentiels de demi-vague (concentration résiduelle en eau : 0,038 %).

Fig. 2. — Variation du courant-limite de la vague du nonanal en fonction de la concentration d'aldéhyde dans le DMF à 0,038 % d'eau.

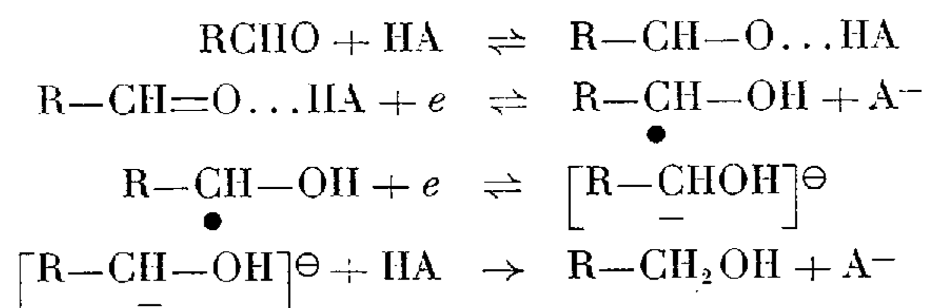
On peut éviter cet effet par le choix d'un homologue supérieur, dans lequel la formation d'hydrate devient négligeable, comme pour les aldéhydes à 6, 8 et 9 at de carbone. Dans ces trois cas, les vagues sont effectivement stables. Il ne se produit plus d'hydrate, mais seulement le complexe par pont d'hydrogène.

La vague du nonanal dans le DMF est caractérisée par les valeurs $E_{1/2} = -2{,}10$ V et $I = 0{,}66$ pour $C = 1$ mM. L'intensité est proportionnelle à la concentration en aldéhyde jusqu'à $C = 6$ mM/l, mais au-delà, elle augmente moins vite (*fig.* 2). Il en résulte qu'une augmentation de la quantité d'aldéhyde en présence d'une quantité faible, mais constante

d'eau, diminue la fraction présente sous forme de complexe réductible. Cela confirme l'existence préalable de ce complexe. On vérifie encore qu'une addition d'eau augmente ces valeurs de I.

L'addition de phénol fait tendre I vers 3 (*fig.* 1 *b*). Cette valeur est compatible avec 2 F par molécule. En effet, si l'on calcule avec cette hypothèse et au moyen de la formule d'Ilkovic le coefficient de diffusion, on obtient une valeur de $D = 6.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$, qui est beaucoup plus vraisemblable qu'une valeur quatre fois plus forte correspondant à un faraday. Elle est en effet proche des évaluations faites par d'autres auteurs pour des aldéhydes ([2]), ([3]). La courbe (*fig.* 1 *b*) présente à l'origine une légère concavité vers le haut, qui paraît anormale. Sa cause n'est pas encore entièrement éclaircie. Le potentiel $E_{1/2}$ se déplace légèrement sous l'influence des premières additions de phénol et se stabilise à — 2,04 V (*fig.* 1 *c*). L'une des interprétations possibles réside dans l'hypothèse que le complexe aldéhyde-phénol est plus facilement réductible que le complexe aldéhyde-eau.

Au total, on doit envisager les étapes suivantes dans la réduction polarographique des aldéhydes :



Un donneur de protons HA forme un complexe qui rend le carbone plus positif et permet ainsi son attaque par un électron de la cathode. Ce donneur sera le phénol ou l'eau. L'attaque du radical par le deuxième électron est plus facile que celle de la molécule primitive ou se produit à un potentiel très voisin. Il en résulte une vague unique à 2 F. Le produit final serait un alcool primaire. L'étape à laquelle se forme effectivement l'hydroxyle par départ de l'anion A^- n'est pas certaine.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) KOLTHOFF et LINGANE, *Polarographie*, Interscience, 1952, p. 652-656.

(2) FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 949.

(3) DIRSCHERL et BERGMEYER, *Naturwiss.*, 35, 1948, p. 220 et *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 291.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation catalytique de deux cétones α-éthyléniques en milieu basique hétérogène.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et Mlle **Yvette Dubois**, présentée par M. Marcel Delépine.

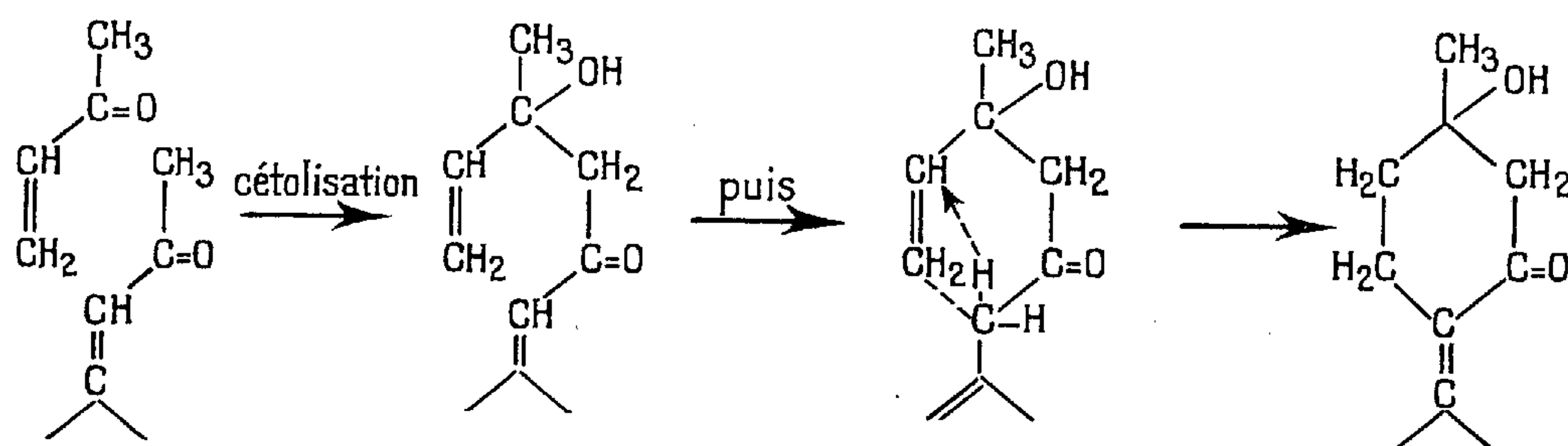
La condensation de la méthyl-vinyl-cétone et de l'oxyde de mésityle a permis d'isoler un cétol d'addition qui conduit par déshydratation à la pipériténone.

Les condensations de cétones et d'aldéhydes α-éthyléniques en milieu basique hétérogène déjà étudiées au laboratoire ([1]), ([2]) ont montré l'aldolisation ou la crotonisation des aldéhydes avec le méthyle du groupement acétyle de l'oxyde de mésityle.

Nous avons été amenés à condenser la méthyl-vinyl-cétone et l'oxyde de mésityle en présence des différents catalyseurs alcalins suivants : chaux, magnésie et baryte; c'est en présence de cette dernière que la condensation a donné les meilleurs résultats. La réaction donne trois produits mixtes : la pipériténone, produit de déshydratation, et par addition un cétol cristallisé; le troisième produit semble également être un cétol d'après l'analyse et le spectre infrarouge.

La réaction s'effectue en additionnant progressivement la méthyl-vinyl-cétone à l'oxyde de mésityle, en présence du catalyseur en excès, et en éliminant l'eau formée par azéotropie avec le benzène; après réaction les produits sont distillés. Le pourcentage des produits ayant réagi est de l'ordre de 15 %, si l'on veut éviter les réactions secondaires.

La formation de ces produits s'explique d'après ([1]) et ([2])

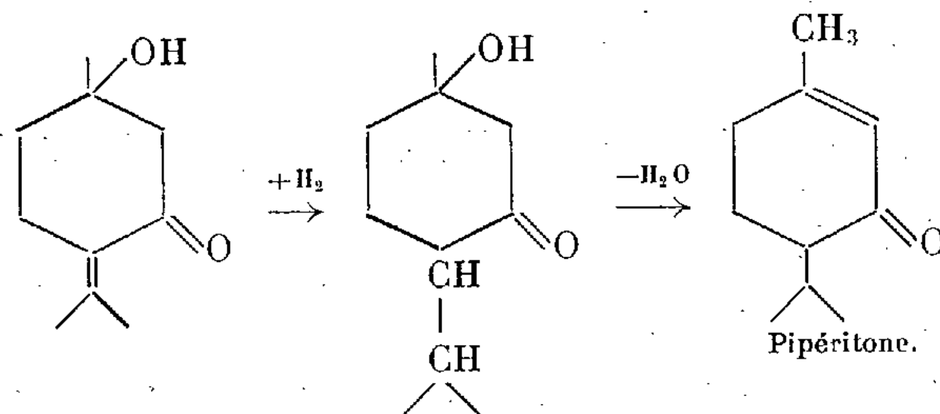


soit une réaction de Michaël sur la forme non conjuguée de l'oxyde de mésityle et retour à la forme conjuguée.

La pipériténone obtenue est identifiée par son point d'ébullition ($É_{10}$ 125-126°), son spectre ultraviolet (λ_{max} 243 et 278 mμ), son spectre infrarouge, sa dinitro 2.4-phénylhydrazone et le spectre infrarouge de cette dernière. Les spectres infrarouges auxquels nous nous reportons sont ceux publiés par Y.-R. Naves et J.-M. Conia ([3]). L'obtention de cette cétone à partir de ces réactifs a été signalée par ces mêmes auteurs ([4]).

Le cétol obtenu, F 76-77° ($C_{10}H_{16}O_2$, calculé %, C 71,39; H 9,59; trouvé %, C 71,13; H 9,51) conduit par déshydratation à la pipériténone, et, par hydrogénation de la double liaison à deux cétols isomères cristallisés, F 70° (C % 70,38; H % 10,61) et F 90° (C % 70,59; H % 10,59) pour $C_{10}H_{18}O_2$ (calculé % 70,54; H 10,66).

Ces cétols par déshydratation conduisent à la pipéritone, caractérisée par ses spectres infrarouge et ultraviolet.



Ces cétols se distinguent par la position respective des groupements hydroxyle et isopropyle; nous attribuons provisoirement la conformation ayant un hydroxyle axial et le groupement isopropyle équatorial au composé F 90°. Une étude plus approfondie et les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) J. Wiemann et J. Dupayrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 209.

(2) Ph. Lacroix, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1961.

(3) Y.-R. Naves et J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 378.

(4) Y.-R. Naves et J.-M. Conia, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1130.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques aldéhydes polyéniques.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Jean Bouchaudon**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

A partir de la dichloracroléine, on a préparé des acétals acétyléniques chlorés qui permettent d'introduire dans une molécule une chaîne droite ou ramifiée aldéhydique deux fois insaturée.

Nous avons récemment préparé quelques aldéhydes polyéniques dichlorés ([1])

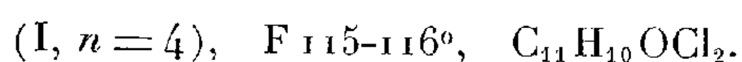
(I) $Cl_2C{=}CH-(CH{=}CH)_n-CHO$,

(II) $Cl_2C{=}CH-(CH{=}CH)_n-CH_2OH$,

(III) $Cl_2C{=}CH-(CH{=}CH)_n-COOH$,

où n était égal à 1, 2 et 3 par la réaction d'addition des acétals sur l'éther d'éthyle et de vinyle.

Le terme suivant de la série (I, $n = 4$) a pu maintenant être préparé à partir de l'acétal de (I, $n = 3$)



(I, $n=4$), F 115-116°, $C_{11}H_{10}OCl_2$.

Les aldéhydes (I) ont été réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcools correspondants (II)

(II)
- $n=1$, $É_{0,5}$ 71°; $n_D^{17°,5}$ 1,5519; $C_5H_6OCl_2$, 51 % ; PU, F 96° ([2]);
- $n=2$, $É_{0,015}$ 87°; $n_D^{17°,5}$ 1,6213; $C_7H_8OCl_2$, 40 % ; PU, F 109°;
- $n=3$, F 83°; $C_9H_{10}OCl_2$, 43 % ; PU, F 119°;
- $n=4$, F 105°.

Les aldéhydes (I) ont également été oxydés par l'oxyde d'argent en acides correspondants (III)

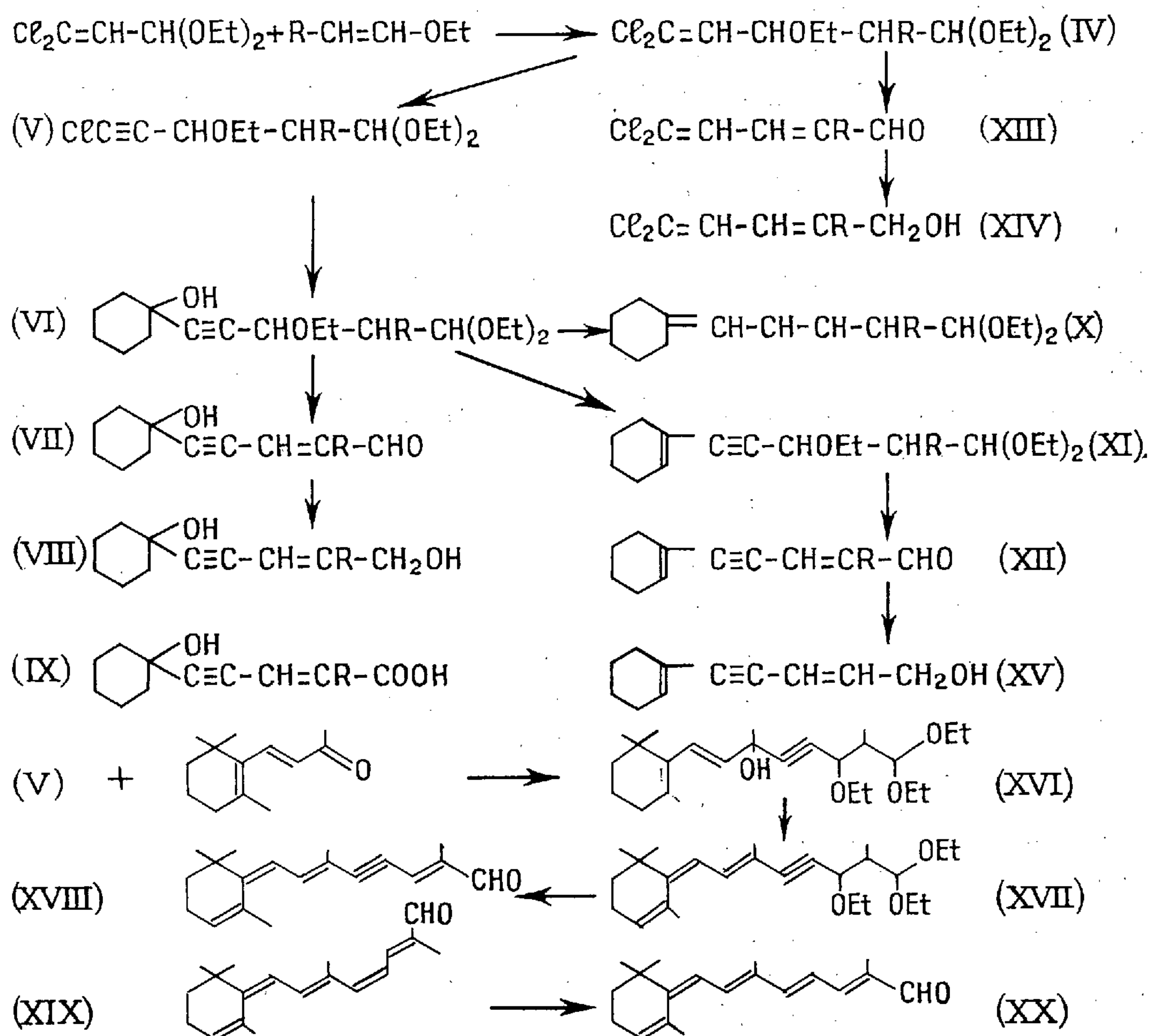
(III)
- $n=1$, F 124°; $C_5H_4O_2Cl_2$, 34 % ;
- $n=2$, F 163-163°,5; $C_7H_6O_2Cl_2$, 33 % ;
- $n=3$, F 182°; $C_9H_8O_2Cl_2$, 31 % ;
- $n=4$, F 207-208°; $C_{11}H_{10}O_2Cl_2$, 37 %.

Nous avons ensuite examiné la possibilité d'utiliser les acétals de (I) pour introduire toute une chaîne polyénique dans une molécule en transformant le groupe dichlorovinylique terminal en acétylénique comme il a été fait pour l'acétal de la dichloracroléine ([3]). Tout récemment d'ailleurs([6]) le composé (IV, R = H) a été converti en dérivé chloroacétylénique, puis en acétylénique vrai.

L'addition de l'acétal de (I, $n = 0$) sur l'éther d'éthyle et de vinyle donne le composé triéthoxylé (IV, R = H) $É_{0,3}$ 79°, $n_D^{17°,5}$ 1,4498; $C_{11}H_{20}O_3Cl_2$, 76 % qui traité par la potasse en poudre, donne le composé acétylénique cherché (V, R = H) $É_{0,5}$ 75°,5; $n_D^{18°}$ 1,4422; $C_{11}H_{19}O_3Cl_2$, 65 %,

celui-ci traité par le sodium divisé est transformé en dérivé sodé du carbure acétylénique correspondant qu'on condense aussitôt avec la cyclohexanone. Le composé (VI, R = H) $\acute{E}_{0,04}$ 115-116°; $n_D^{18°}$ 1,4704; $C_{17}H_{30}O_4$, 57 %, obtenu a été :

A. traité par l'acétate de sodium dans l'acide acétique bouillant pour donner l'aldéhyde alcool (VII, R = H) $\acute{E}_{0,02}$ 104-105°, $n_D^{20°}$ 1,5425; $C_{11}H_{14}O_2$, 88 %; SC, F 146-147° (décomp.), cet aldéhyde alcool a été d'une



part réduit en diol (VIII, R = H) dont les constantes et le F du *p*-phénylazobenzoate sont en bon accord avec celles de la littérature ([4]) et, d'autre part, oxydé en acide alcool (IX, R = H) F 136-137°; $C_{11}H_{14}O_3$, 33 %;

B. déshydraté par $POCl_3$/pyridine en (XI, R = H) $\acute{E}_{0,03}$ 101-103°, $n_D^{22°}$ 1,4832; $C_{17}H_{28}O_3$, 66 %, qui a été ensuite traité comme (VI, R = H) par l'acétate de sodium dans l'acide acétique pour donner l'aldéhyde trois fois saturé (XII, R = H) $\acute{E}_{0,2}$ 87-88°, $n_D^{21°}$ 1,5552; $C_{11}H_{12}O$, 90 %; SC, F 203-204° (décomp.); DNP, F 205,5-206°,5. La réduction de (XII, R = H) par le borohydrure de potassium a donné l'alcool (XV) identifié à un échantillon authentique ([4]), ([9]) par son *p*-phénylazobenzoate, F et $F_{mél}$ 98-99°;

C. réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium, ce qui conduit, par une réaction analogue à celle que Nayler et Whiting [5] ont observé pour les glycols acétyléniques, à la formation de l'acétal diénique (X, R = H) $É_{0,015}$ 87-88°, $n_D^{22°}$ 1,4930; $C_{15}H_{26}O_2$, 77 %, qui donne la DNP de l'aldéhyde correspondant, F 119-121; $C_{17}H_{20}O_4N_4$.

D'une façon analogue, l'addition de l'acétal de la dichloracroléine (I, $n = 0$) sur l'éther d'éthyle et de propényle a conduit au composé (IV, R = Me) $É_{0,6}$ 92-93°, $n_D^{22°}$ 1,4502; $C_{12}H_{22}O_3Cl_2$, 80 % qui a été transformé comme son analogue non méthylé en aldéhyde diénique (XIII, R = Me) F 62-63°; $C_6H_6OCl_2$, 76 %; SC, F 195° (décomp.); DNP, F 220-221°, qu'on a réduit en alcool (XIV R = Me) $É_{0,8}$ 96°, F 45,5-46°,5; $C_6H_8OCl_2$, 50 % PU, F 119,5-120°,5.

(IV, R = Me) a été également transformé en composé acétylénique chloré (V, R = Me) $É_{0,6}$ 75-76°, $n_D^{20°}$ 1,4428; $C_{12}H_{21}O_3Cl$, 70 %, qui a été condensé avec la cyclohexanone en alcool triéthoxylé (VI, R = Me) $É_{0,04}$ 107-108°, $n_D^{22°}$ 1,4694; $C_{18}H_{32}O_4$, 47 %, finalement réduit en acétal diénique (X, R = Me) $É_{0,01}$ 93°, $n_D^{21°,5}$ 1,4895; $C_{16}H_{28}O_2$, 67 % (DNP de l'aldéhyde correspondant, F 142-143°; $C_{18}H_{22}O_4N_4$). De même, (V, R = Me) (ou IV, R = Me) a été condensé à l'aide de sodium en poudre avec la β-ionone pour donner le carbinol (XVI) qui a été déshydraté par le mélange acide sulfurique dilué-dioxanne pour donner l'acétal-éther (XVII) qui a été hydrolysé par l'acide acétique à 95 % contenant un peu d'acétate de sodium, en aldéhyde « bisdéhydro rétro » C_{19} (XVIII) F 59-60° [7], [8], [10]. Par hydrogénation partielle avec le catalyseur de Lindlar, on obtient l'aldéhyde « déhydro rétro cis 4-5 » C_{19} (XIX) qui a été isomérisé en aldéhyde « déhydro rétro » C_{19} (XX). Tous les produits préparés ont des absorptions ultraviolettes en accord avec leur structure.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) M. JULIA et J. BULLOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 129.

(2) C. S., semicarbazone; DNP, dinitro-2.4-phénylhydrazone et PU, phényluréthanne.

(3) L. I. ZAKHARKIN, *Dokl, Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 105, 1955, p. 985; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 11237.

(4) J. C. HAMLET, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2652.

(5) P. NAYLER et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4006.

(6) L. I. ZAKHARKIN et L. P. SOROKINA, *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S., Otdel Khim. Nauk*, 1960, p. 1583; *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 9276.

(7) H. H. INHOFFEN et G. RASPÉ, *Ann.*, 594, 1955, p. 165.

(8) O. ISLER et P. ZELLER, Brevet U. S. 2.853.512, 23 septembre 1958; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 9102.

(9) Non abaissé avec un échantillon authentique fourni par M. le Professeur H.B. Henbest

(10) Non abaissé avec un échantillon authentique fourni par M. le Professeur H. H. Inhoffen.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre Curie, Paris*, 5e.)

CRYPTOGAMIE. — *Sur la présence de Diatomées halophiles dans la Meurthe.* Note de M. **Jean-François Pierre**, transmise par M. Roger Gautheret.

Cette Note se rapporte à la présence dans la Meurthe d'un certain nombre de Diatomées halophiles qui peuvent être spécifiques d'une teneur déterminée en chlorures.

Les Algues de Lorraine, en particulier les Diatomées, n'ont pas fait jusqu'à présent l'objet de nombreux travaux. Quelques auteurs se sont cependant penchés sur les problèmes que posent les Algues des eaux salées de Lorraine, nous pensons particulièrement aux travaux de Lemaire ([3]), Gomont ([1]), Peragallo ([4]) et Rœsch ([6]).

Conséquence de sa structure géologique, la Lorraine est riche en formations saumâtres, dans toute la région s'étendant de Varangéville à Château-Salin.

Notre étude a porté sur deux stations de la Meurthe en amont de Nancy. La première est située hors de la région salifère, à proximité du barrage interrompant le cours de la rivière entre sa traversée des localités de Damelevières et Rosières-aux-Salines. Les taux de chlorures relevés étaient de 41 et 29 mg/l aux mois de novembre 1959 et avril 1960. La deuxième station se trouve à la hauteur du pont Varroy, en aval d'Art-sur-Meurthe. La traversée de la région salifère et de la zone industrielle de Saint-Nicolas-de-Port se traduit par une brutale augmentation du taux des chlorures, puisque nous trouvons, aux dates précédentes, respectivement 4 703 et 2 418 mg/l de chlorures, cette première valeur très élevée s'expliquant en partie par la sécheresse de cette période [Pierre ([5])].

Aussi n'est-il pas surprenant de relever, parmi les espèces recueillies, un certain nombre de Diatomées considérées comme halophiles par les auteurs, notamment Hustedt ([2]), et dont nous avons dressé le tableau, en ajoutant pour comparaison les résultats trouvés par R. G. Werner ([7]) dans l'Ill (teneur en chlorure de 86 à 110 mg/l) et dans la Fecht (1 à 5 mg/l) :

	Fecht.	St. 1.	Ill.	St. 2.
Epithemia argus Kütz		+		
» *turgida* (Ehr.) Kütz		+		
» var. *granulata* (Ehr.) Grun		+		
Navicula menisculus Schumann		+	+	
» *mutica* Kütz	+	+		
» *oblonga* Kütz		+		
» *pygmæa* Kütz		+		
Nitzschia lacunarum Hust		+		
Bacillaria paradoxa Gmelin		+	+	+
Caloneis amphisbæna (Bory) Cleve		+	+	+
Coscinodiscus excentricus Ehr	+	+	+	+
Cyclotella Meneghiniana Kütz	+	+	+	+
Cymbella prostrata (Berkeley) Cleve	+	+	+	+

	Fecht.	St. 1.	Ill.	St. 2.
Gomphonema olivaceum (Lyngbye) Kütz..........		+		+
Navicula gothlandica Grun......................		+		+
» *gracilis* Ehr..........................		+		+
» *viridula* Kütz..........................		+		+
Nitzschia apiculata (Gregory) Grun................		+		+
» *dubia* W. Smith......................		+		+
» *hungarica* Grun......................		+		+
Rhoicosphenia curvata (Kütz.) Grun..............	+	+	+	+
Surirella ovata Kütz. var. *salina* (W. Smith).......	+	+	+	+
Synedra pulchella Kütz..........................		+		+
Achnanthes brevipes Agardh......................				+
» var. *intermedia* (Kütz.) Cleve..........				+
Caloneis permagna (Bailey) Cleve................				+
Coscinodiscus lacustris Grun......................			+	+
Navicula protracta Grun..........................				+
Synedra affinis Kütz............................				+

Certaines espèces ne se rencontrent que dans des eaux peu salées : c'est le cas pour *Epithemia argus*, *E. turgida* et var. *granulata*, *Navicula oblonga* et *Nitzschia lacunarum*, qui déjà ne peuvent plus supporter la concentration en sel de l'Ill. Nous pouvons considérer ces espèces comme des halophiles faibles.

D'autres, par contre, ne se trouvent que dans l'Ill ou dans notre station 2; il s'agit d'*Achnanthes brevipes* et *var. intermedia*, *Caloneis permagna*, *Coscinodiscus lacustris*, *Navicula protracta*, *Synedra affinis*, et peuvent être classées comme halophiles fortes.

Les espèces restantes, qu'on trouve aussi bien dans la Fecht que dans notre station 2, supportent de fortes variations dans la teneur en chlorures et ne pourront servir d'indicateurs de salinité. La plupart d'entre elles ont été signalées dans les eaux salées du Saulnois.

Nous noterons enfin la présence de l'espèce marine et saumâtre *Coscinodiscus excentricus*. Si son existence peut s'expliquer dans notre deuxième station, il n'en est pas de même pour notre première station, l'Ill et la Fecht. Il faut considérer cette espèce comme une euryhaline typique.

En *conclusion*, nous pouvons retenir que la Meurthe, grâce à sa salinité variable, abrite diverses espèces halophiles. Cependant ce nombre n'est jamais élevé, si on le compare avec celui trouvé dans d'autres eaux salées lorraines. Nos études en cours sur la Meurthe nous permettront peut-être d'expliquer ce fait d'observation.

(1) M. Gomont, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 55, 1908, p. 29 et suiv.

(2) F. Hustedt, *Die Süsswasser Flora Mitteleuropas*, Heft 10 : *Bacillariophyta*.

(3) A. Lemaire, *Les Diatomées des eaux salées de Lorraine. Le Diatomiste*, 2, 1894, p. 133-139.

(4) M. Peragallo, *Bull. Ass. Phil. d'Alsace-Lorraine*, 6, 1923, p. 247-255.

(5) J.-F. Pierre, *Dipl. Ét. Sup.*, Fac. des Sciences de Nancy, 1960.

(6) C. Roesch, *Bull. Ass. Phil. d'Alsace-Lorraine*, 7, 1927, p. 162-168.

(7) R. G. Werner, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 413.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Nancy.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Orchidacées. Développement de l'embryon chez le* Platycoryne paludosa *Rolfe*. Note de Mlle **Yvonne Veyret**, présentée par M. René Souèges.

Le *Platycoryne paludosa* présente des différences importantes avec les autres genres du groupe des *Ophrydoideæ* qui ont été examinés : la loi des dispositions est différente aux première et deuxième générations de *m* et à la troisième génération de *ca*. L'embryon dans la graine mûre se trouve finalement constitué des mêmes étages et présente le même état rudimentaire.

Le *Platycoryne paludosa* Rolfe est une Orchidacée de la tribu des *Ophrydoideæ*. Cette tribu groupe des genres indigènes en France et des genres exotiques. Un certain nombre de genres indigènes ont fait l'objet de recherches embryologiques, lesquelles ont montré qu'il n'existait pas, jusqu'à présent, de différences essentielles entre les genres ou les espèces étudiées. Par contre, chez les *Ophrydoideæ* exotiques, B. G. L. Swamy [1] a observé, chez le *Satyrium nepalense* Don., certains stades embryonnaires inattendus, puisque la cellule basale du proembryon bicellulaire se divise parfois verticalement, aboutissant à la formation d'une masse embryonnaire et d'embryons privés de suspenseur. Cet auteur pense qu'il s'agit là de la démonstration d'une position intermédiaire entre les *Habenariæ* et les *Cypripediloideæ*.

L'étude embryogénique d'une *Ophrydoideæ* africaine nous semblait intéressante à entreprendre pour savoir si le mode de développement serait analogue à celui des Orchidées de France ou s'il en serait différent.

Chez le *Platycoryne paludosa* Rolfe, la tétrade est en A_2 (*fig.* 1), comme chez les *Orchis longibracteata* Biv. [2] et *O. laxiflora* Lam. [3], mais, à la troisième génération cellulaire, les quadrants formés à partir des deux cellules issues de *ca*, se disposent de trois façons différentes : l'un de ces deux blastomères peut se diviser transversalement et l'autre suivant une cloison méridienne, les quadrants sont alors disposés en tétraèdre (*fig.* 3); les blastomères se divisent l'un et l'autre transversalement, les quadrants forment alors deux dyades superposées (*fig.* 4); enfin, ces blastomères se cloisonnent suivant des parois verticales méridiennes et se disposent sur un seul étage (*fig.* 5). Ce dernier mode est celui des autres *Ophrydeæ* indigènes que nous avons étudiées (*Orchis*, *Ophrys*, *Platanthera*, *Serapias*). Les octants qui se forment ensuite sont normalement disposés sur deux étages (*fig.* 14). Quant à la cellule *m*, elle peut se diviser, comme chez ces mêmes Orchidées, c'est-à-dire suivant deux cloisonnements successifs verticaux (*fig.* 3, 5, 7 à 9, 11, 12, 14, 15), ou plus rarement, en prenant, après la première division verticale, une cloison longitudinale dans l'un des blastomères, transversale dans l'autre (*fig.* 13). Assez souvent encore, la première division est transversale (*fig.* 4) et les deux nouveaux blastomères ainsi formés se divisent à leur tour d'une manière également transversale (*fig.* 6, 10).

Une troisième différence avec les Orchidées de France se révèle dans le mode de division de *h'*. En effet, après un premier cloisonnement longitudinal commun de la cellule *h* (*fig.* 17, 20 à 23, 25), la division suivante d'un des éléments ainsi formés peut être transversale (*fig.* 26).

Les différences dans le mode de développement embryonnaire du *Platycoryne paludosa* qui séparent cette plante des *Ophrydeæ* de France déjà

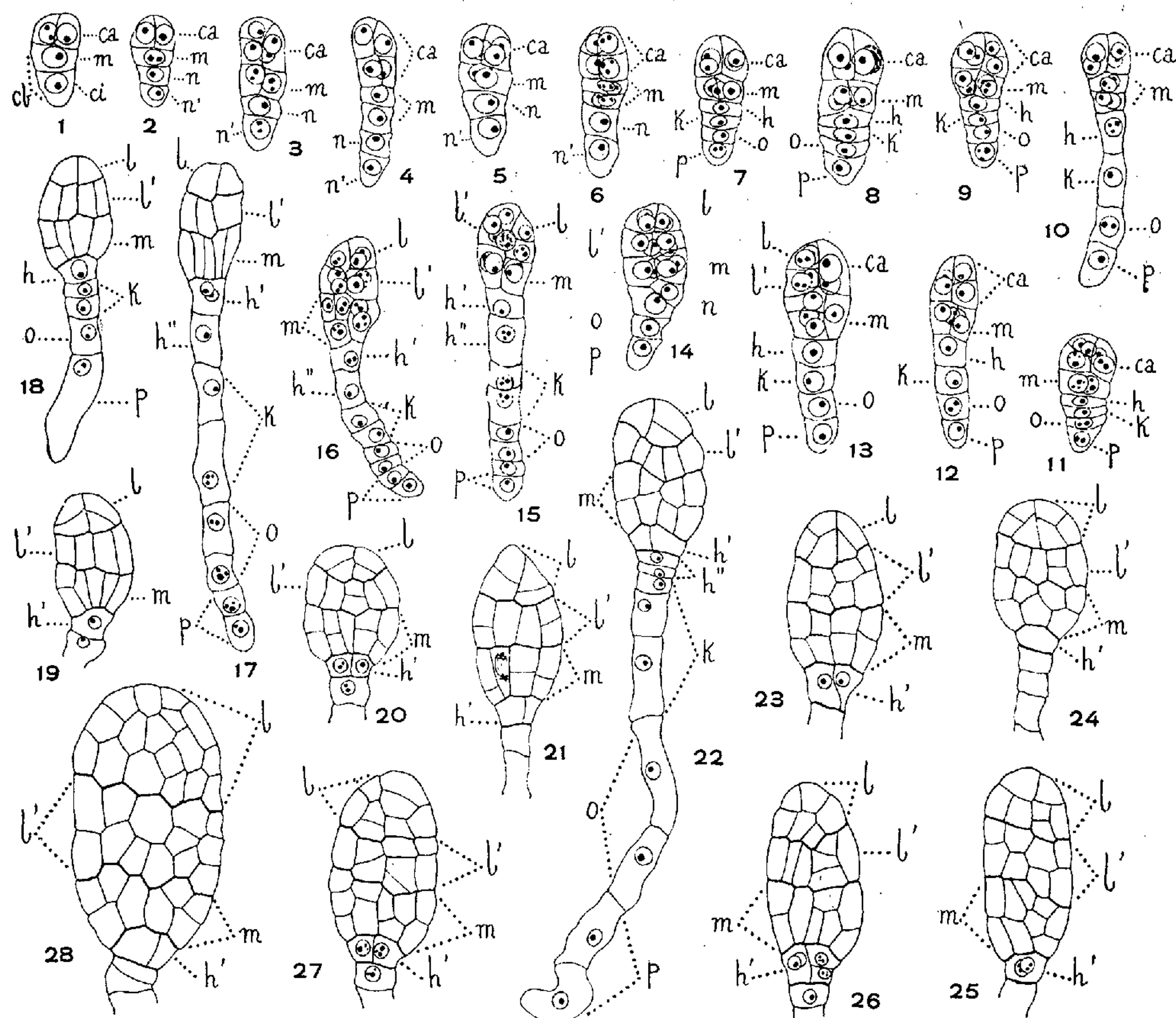


Fig. 1 à 28. — *Platycoryne paludosa* Rolfe. — Les différents stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *n* et *n'*, cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *ci*; *h* et *k*, cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *n*; *o* et *p*, cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *n'*; *h'* et *h''*, cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *h* (G × 190).

examinées, se rapportent à des variations intraspécifiques intéressant tout primordialement la loi des dispositions des octants et, en second lieu, les lois des dispositions des éléments dérivés de *m* et de *h'* [4]. Le *Platycoryne* prend place ainsi dans la catégorie des types irréguliers, manifestant son irrégularité dès le stade de quadrants [5].

A partir du stade des octants le mode du développement embryonnaire est le même que celui des autres *Ophrydeæ*, à l'exception de l'observation faite au sujet de *h'*, si bien que, dans la graine mûre, l'embryon se trouve

constitué des étages l, l', m et h'. Les cellules provenant de h'', k, o et p et qui formaient un suspenseur allongé, sont généralement résorbées et, si quelques-unes persistent encore, elles se trouvent sous une forme dégénérée (*fig.* 28).

Il est intéressant de noter que la présence de trois dispositions possibles des quadrants a déjà été rencontrée chez l'*Angræcum distichum* Lindil. (6), Orchidée africaine du groupe des Monopodiales.

(1) *J. Ind. Bot. Soc.*, 23, 1942, p. 66-70.
(2) Y. Veyret, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1828.
(3) Y. Veyret, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 102, 1955, p. 120-126.
(4) R. Souèges, *Les lois des développements*, Hermann, Paris, 1937.
(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3167.
(6) Y. Veyret, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 105, 1958, p. 227-230.

(*Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer, C. T. A. T., Nogent-sur-Marne.*)

BOTANIQUE. — *Sur la végétation du secteur oriental du plateau de Bandiagara* (¹). Note (*) de M. **Paul Jaeger**, présentée par M. Henri Humbert.

A l'Est de Douentza, le plateau de Bandiagara, juque-là compact, se disloque en une poussière de tables gréseuses qui s'étirent en direction Ouest-Est, parallèlement à la route par Oualo, Nokara, Ouro-Ngérou, ... jusqu'au-delà de Hombori; de superficie variable, elles évoluent dans un paysage typiquement sahélien à *Acacia albida*, *Hyphæne thebaica*, *Acacia raddiana*, *Balanites ægyptiaca*, etc.

Nous avons porté notre attention aux deux extrémités de cette traînée, particulièrement au bastion de Gandamia à l'Ouest et au piton de Ouari-Tondo à environ 4 km au Sud-Ouest de Hombori. Le massif de Gandamia s'étale sur environ 60 km depuis la région de Douentza jusqu'au-delà de Nokara; sa largeur maximale, d'environ 15 km, se situe vers le tiers occidental, soit au niveau de Kikara; à partir de là, le bloc va en se rétrécissant vers l'Est; en certains points, son altitude oscille autour de 1000 m. Les façades Nord et Sud, dressées verticalement au-dessus de la plaine, sont entamées par une infinité de gorges et de ravins où s'est réfugiée une végétation dense, ligneuse. Le ravin de Kikara, situé par 15° 12′ long. Nord et 2° 45′ long. Ouest, entame la façade Nord; évasé vers la plaine, il se rétrécit rapidement vers l'intérieur où il est verrouillé par de gigantesques blocs rocheux interdisant l'accès au plateau sommital; il est limité par de hautes murailles rocheuses sub-verticales distantes, vers le fond, de 6 à 8 m seulement. Le microclimat, frais et humide, est responsable de l'installation d'une strate arborée dense à base de : *Cola laurifolia*, *Tamarindus indica*, *Celtis integrifolia*, *Lannea microcarpa*, *Malacantha alnifolia*, *Pachystela pobeguiniana*, *Trema guineensis*, *Mundulea sericea*, *Aphania senegalensis*, *Boscia salicifolia*, etc.; *Saba senegalensis* v. *glabrifolia* envahitde nombreuses couronnes; citons aussi la présence de buissons, épineux ou sarmenteux, comme : *Dichrostachys glomerata*, *Acacia macrostachya*, *Sarcocephalus esculentus*, *Phyllanthus reticulatus*, etc.; le long du thalweg où coule une eau bleutée-laiteuse, sur les rochers humides on voit des touffes d'*Adiantum philippense;* les rebords ou fissures de la paroi tombant à pic hébergent : *Ficus lecardii*, *Sansevieria* aff. *cylindrica*, *Acridocarpus monodii*, espèce vicariante de l'*A. chevalieri* connu des biotopes rocheux du plateau mandingue (Kita). Vers l'issue du ravin, le couvert ligneux dense fait place à une végétation héliophile banale.

Les pitons de Hombori aux parois verticales sont couronnés par de véritables hauts plateaux en miniature, perchés à plusieurs centaines de mètres au-dessus de la plaine. L'ascension du Hombori-Tondo (1155 m), réputé inexpugnable, réalisée le 7 août 1959 par P. Péria et P. Tuscher,

livra, contre toute attente, des vestiges d'une activité humaine incontestable : restes de constructions, fragments de poterie, etc. En vue aérienne, le couvert végétal de ces buttes se présente sous la forme de traînées disposées en bandes parallèles simulant des courbes de niveau, fait à mettre en rapport avec la topographie en marches d'escalier de ces montagnes. Il en est ainsi, entre autres, du Ouari-Tondo dont le plateau sommital (1122 m) dépourvu de cuirasse, donne asile à une végétation ouverte de buissons et petits arbres noueux, tortueux, jalonnant de préférence les inégalités du relief : *Sclerocarya birrea*, *Grewia bicolor*, *Guiera senegalensis*, *Lannea microcarpa*, *Tephrosia mossiensis*, *Dichrostachys glomerata*, *Entada africana*, *Ficus lecardii*, *F. kerstingii*, etc. ou d'autres, plus typiquement sahéliens, comme *Grewia villosa*, *Combretum aculeatum*, *Commiphora africana*, *Balanites ægyptiaca*, *Boscia salicifolia*, *Lannea humilis*; d'autres groupements sont encore plus profondément marqués par l'aridité, tel le groupement à *Sarcostemma viminale*, *Cissus quadrangularis*, etc. où l'Asclépiadacée, étalée en de vastes massifs à même le roc, imprime à ces hauts plateaux une physionomie toute particulière; associés à ces xérophytes, ou épars à travers les stations les plus arides du plateau, on note : *Senecio cliffordianus*, *Caralluma dalzielii*, *C. retrospiciens* v. *tombuctuensis*, *Kalanchœ lanceolata*, *Sansevieria lanceolata*, etc.; *Gloriosa simplex*, en fruits vers la fin octobre, fut trouvé en fleurs au Hombori-Tondo; citons aussi la présence du *Plumbago zeylanica*, pantropicale à affinités subrudérales. Les marécages de rochers n'ont pu être étudiés en raison de la saison sèche déjà avancée.

La présence dans le secteur oriental du plateau de Bandiagara, soit au-delà du 15° long. Nord, d'infiltrations orientales (*Senecio cliffordianus*, *Astrochlæna lachnosperma*, etc.) d'espèces septentrionales, sahariennes ou sahélo-sahariennes (*Trichodesma fruticosum*, *Lannea humilis*, *Pulicaria undulata* etc.), d'espèces résiduelles à affinités méridionales (*Cola laurifolia*, *Pachystela pobeguiniana*, *Malacantha alnifolia*, *Mundulea sericea*, *Sarcocephalus esculentus*, *Spondias monbin*, *Trema guineensis*, *Adiantum philippense*, etc.), la présence aussi de reliques tertiaires comme *Gyrocarpus americanus* ou d'espèces vicariantes comme *Acridocarpus monodii*, etc. nous amène à comparer ces régions à de véritables archives où sont conservés des documents permettant la reconstitution, au moins partielle, d'épisodes paléoclimatiques, ou de certains chapitres de l'histoire de la flore, en particulier ceux des courants de migrations qui dans un passé plus ou moins lointain, ont dû se croiser en ce diverticule marginal des plateaux gréseux ouest-africains.

(*) Séance du 21 août 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 957.

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude expérimentale de l'influence des ébauches foliaires sur la morphogenèse végétative de* Gleditschia. Note (*) de M. **Pierre Neville**, transmise par M. Louis Emberger.

La destruction de très jeunes ébauches foliaires, sur des plantules de *Gleditschia*, entraîne, après élongation de l'axe, une réduction des segments foliaires et un avortement plus ou moins complet des bourgeons axillaires correspondants. La réduction des segments perturbe la disposition des feuilles sur la tige à maturité (variations de l'angle de divergence et modifications dans l'ordre de succession des feuilles) et masque ainsi leurs rapports de position initiaux.

La mise en évidence, par des études phylogénétiques (¹) et expérimentales (²), (³), de l'individualité de la tige, montre que la feuille marque son empreinte sur l'axe, en particulier au niveau de la vascularisation ou en favorisant l'élongation (⁴). Ces influences de la feuille semblent surtout s'exercer, lorsqu'elle est encore très jeune (²), (³). Les quelques études faites à ce sujet portent sur des points particuliers (²), (³), (⁵). Aucune n'envisage l'ensemble des conséquences que peut avoir la destruction de très jeunes ébauches foliaires sur la morphogénèse. Pour combler cette lacune, nous avons entrepris une étude expérimentale sur des plantules de *Gleditschia triacanthos* L., qui, après les cotylédons, portent des feuilles en disposition spiralée. A partir de la troisième ou quatrième, l'indice phyllotaxique est de 2/5. A leur aisselle se développent des bourgeons sériaux (⁶).

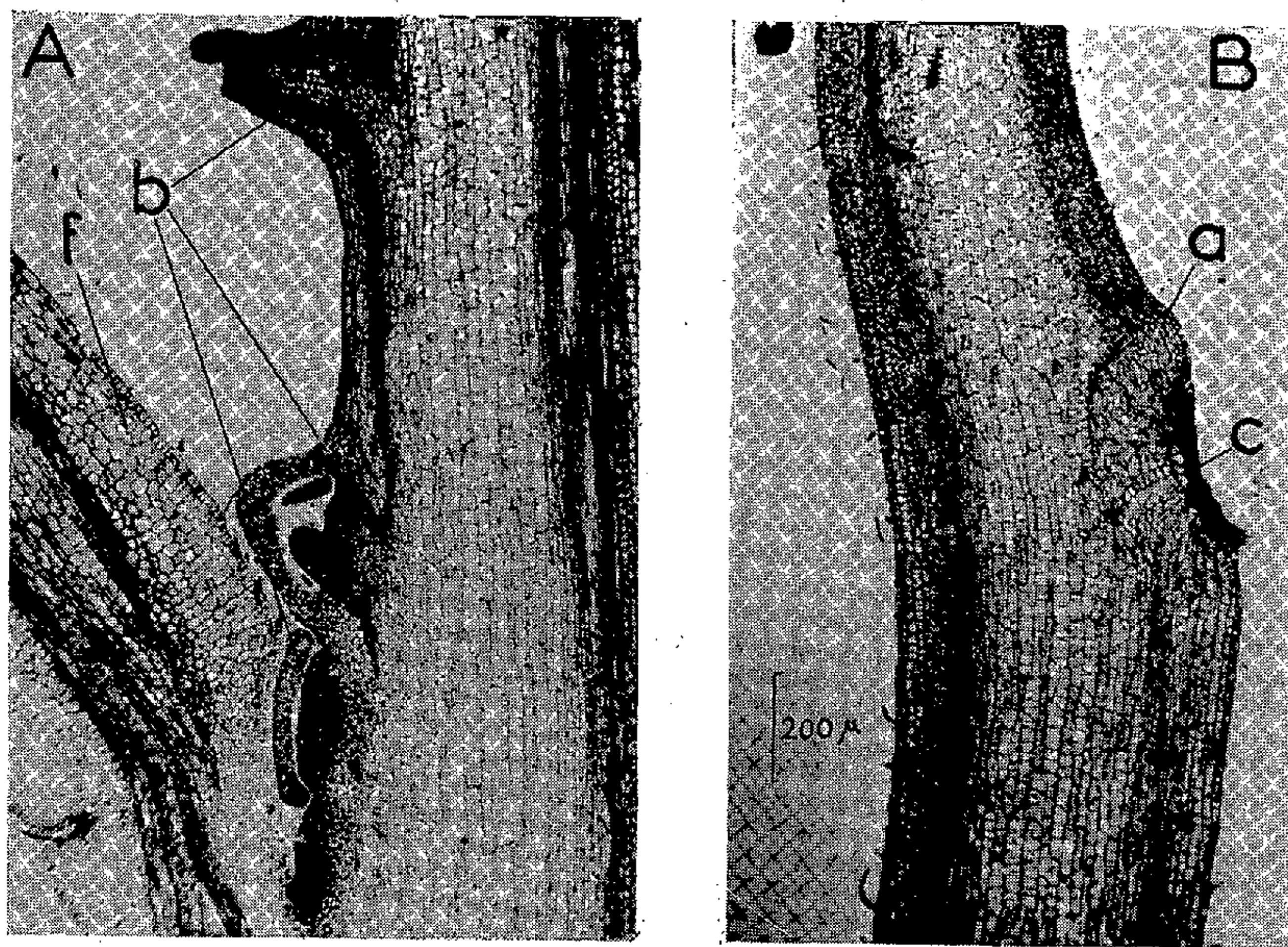
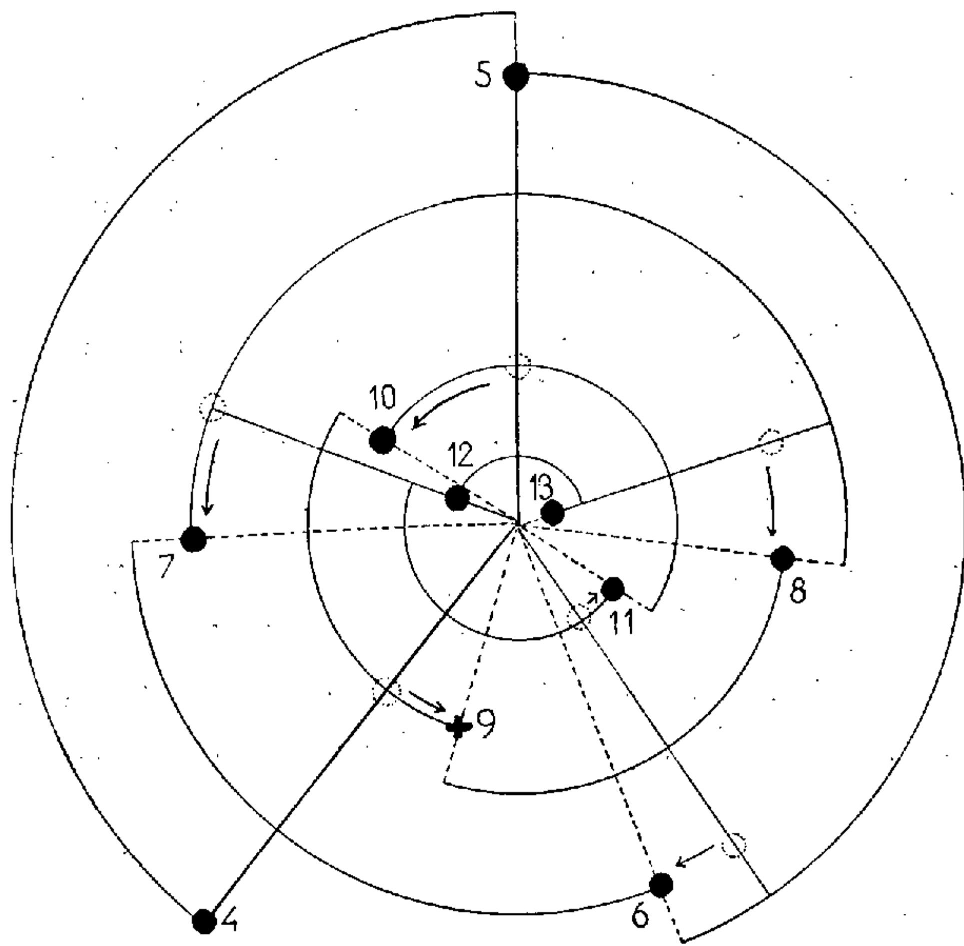


Fig. 1. — Microphotographies d'aisselles foliaires (coupes longitudinales). A. Aisselle normale; *b*, bourgeons sériaux; *f*, feuille. B. Méristème axillaire avorté (*a*) après destruction de sa bractée à l'état d'ébauche; *c*, cicatrice de l'ébauche.

Par des piqûres ou des ablations, nous avons provoqué l'avortement d'ébauches foliaires à des stades différents de leur ontogénie. Après élongation de la tige, une cicatrice indique le point d'insertion de la feuille détruite. La suppression des ébauches de taille inférieure à 1 mm s'accompagne :

a. d'une réduction du segment foliaire ([8]) correspondant qui est plus court et moins large que ceux des feuilles normales;

b. d'une réduction de la vascularisation afférente à la feuille détruite; ceci rejoint les observations d'autres auteurs ([2]), ([3]);



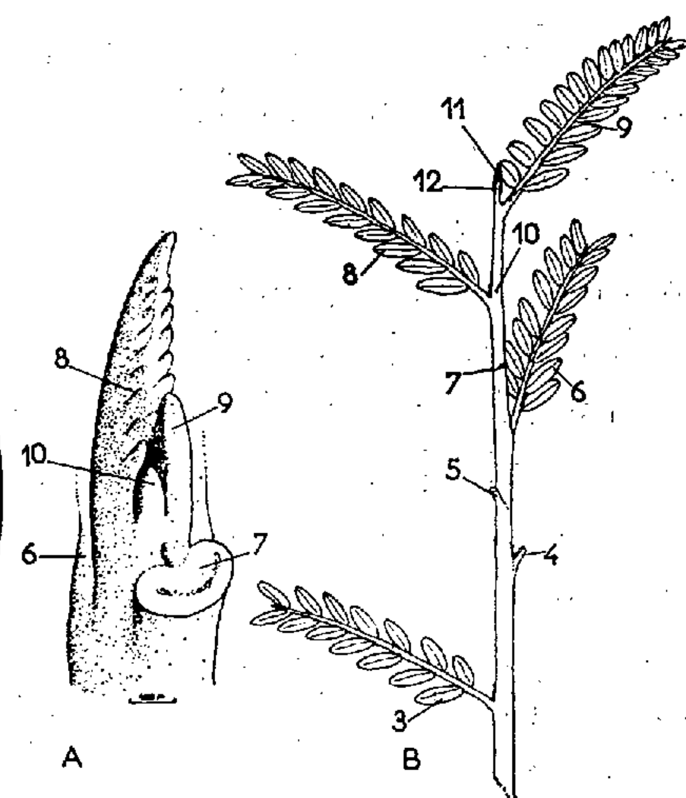


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Diagramme schématique de la disposition des feuilles après élongation de la tige, sur une plantule dont la pièce 9 a été détruite. Noter les variations de l'angle de divergence, de 105 à 195°, autour de la valeur normale 144°. Les flèches indiquent le sens des déplacements foliaires par rapport à la situation initiale.

Fig. 3. — Schémas montrant une modification dans l'ordre de succession des feuilles. A. situation des ébauches dans le bourgeon. Le traumatisme porte sur la pièce 10. B. Schéma de la plantule après élongation. Noter la position anormale de la cicatrice de 10, entre les feuilles bien développées 8 et 9.

c. d'un avortement plus ou moins complet des bourgeons sériaux (*fig.* 1), ce qui confirme les résultats de M. Snow et R. Snow pour d'autres espèces ([5]). Il est intéressant de noter qu'à l'aisselle des feuilles très réduites (écailles) de *Gleditschia* on n'observe que des bourgeons avortés ou, même, aucun produit axillaire.

Ces modifications s'estompent progressivement pour les interventions ayant lieu sur des ébauches de plus de 1 mm.

Ces résultats précisent l'importance des interactions morphogènes qui s'exercent, au moins chez *Gleditschia*, entre les différentes parties du

végétal et permettent son édification normale. Le rôle de la très jeune feuille dans ces phénomènes apparaît capital.

De plus, la disposition relative des feuilles subit des modifications en fonction de la largeur et de la longueur des segments foliaires. La réduction en largeur de l'un d'entre eux détermine l'élargissement des segments des feuilles voisines non traumatisées, d'où le déplacement horizontal de leur point d'insertion. Il en découle des variations de l'angle de divergence (105 à 195°), normalement de 144° (*fig.* 2). Ces variations dépassent les limites (120 à 180°) naturelles les plus fréquentes (⁷). On peut observer aussi des modifications dans l'ordre de succession des feuilles; si on les numérote à partir des cotylédons, on peut trouver en remontant l'axe, les successions suivantes : 6, 7, 8, 10, 9, 11, 12,... (*fig.* 3), d'où 10 est déplacée d'un rang, ou bien 5, 6, 9, 7, 8, 10, 11,... où 9 est déplacée de deux. Ceci est dû à des différences d'élongation des segments foliaires, encore très réduits (quelques dixièmes de millimètre) lors du traumatisme. Ainsi, le segment de la pièce 10, détruite très jeune, s'allonge beaucoup moins que celui de la feuille 9 laissée intacte, si bien que l'insertion de 9 se trouve placée au-dessus de 10, pourtant ontogéniquement plus récente.

Ces déplacements sont la conséquence de l'influence, expérimentalement démontrée, qu'exercent, au moins chez *Gleditschia*, les jeunes ébauches foliaires sur la morphogenèse de l'axe.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) L. Emberger, in M. Chadefaud et L. Emberger, 2, 1960, fasc. 1, Masson, Paris.

(2) C. W. Wardlaw, *Ann. Bot.*, nouv. série, 10, 1946, p. 97-108.

(3) B. S. Yound, *New Phytol.*, 53, 1954, p. 445-460.

(4) W. P. Jacobs et B. Bullwinkel, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 385-392.

(5) M. Snow et R. Snow, *New Phytol.*, 41, 1942, p. 13-22.

(6) P. Neville, *Naturalia Monspeliensia*, 10, 1958, p. 43-73.

(7) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1946, p. 153-229.

(8) Le segment foliaire est la partie par laquelle « la feuille se prolonge à la surface de la tige et à l'intérieur de celle-ci par des tissus qui sont directement joints à elle et dont elle semble l'épanouissement » [(7), p. 182].

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation de l'acide cis-aconitique en isomère trans au cours de la chromatographie sur silice : application au dosage de l'acide aconitique dans les extraits végétaux.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, Mmes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide cis-aconitique extrait des végétaux est instable sous forme libre. Par chromatographie sur silice, il donne avec la technique utilisée trois pics : celui de l'acide trans-aconitique préformé, celui de l'acide cis et un pic intermédiaire d'acide trans formé pendant le passage sur la colonne et apparaissant au début de l'élution par le deuxième mélange.

L'acide cis-aconitique est très répandu chez les végétaux. Du fait de sa transformation rapide en isomère trans sous certaines conditions [*voir*, en particulier, Krebs et Eggleston ([1])] l'acide cis-aconitique extrait des végétaux est souvent déposé sur la colonne de silice sous forme d'un mélange des deux isomères. Ainsi que nous allons le montrer, la transformation, en isomère trans, de l'isomère cis, instable sous forme libre, se poursuit sur la colonne.

Nous avons utilisé la technique de Bové et Raveux ([2]) comportant une élution par des mélanges successifs de butanol tertiaire et de chloroforme dont la proportion de butanol tertiaire croît : le premier mélange en contient 8 %, le deuxième 13 %, le troisième 20 %, etc.

Séparation des isomères cis et trans des acides organiques. — Elle se fait aisément. En collectant par fractions de 2 ml l'acide fumarique (trans) passe aux alentours du tube n° 24 et l'acide maléique (cis) aux alentours du tube n° 60; les acide mésaconique (trans) et citraconique (cis) passent respectivement aux alentours des tubes n°s 15 et 40; les acides trans

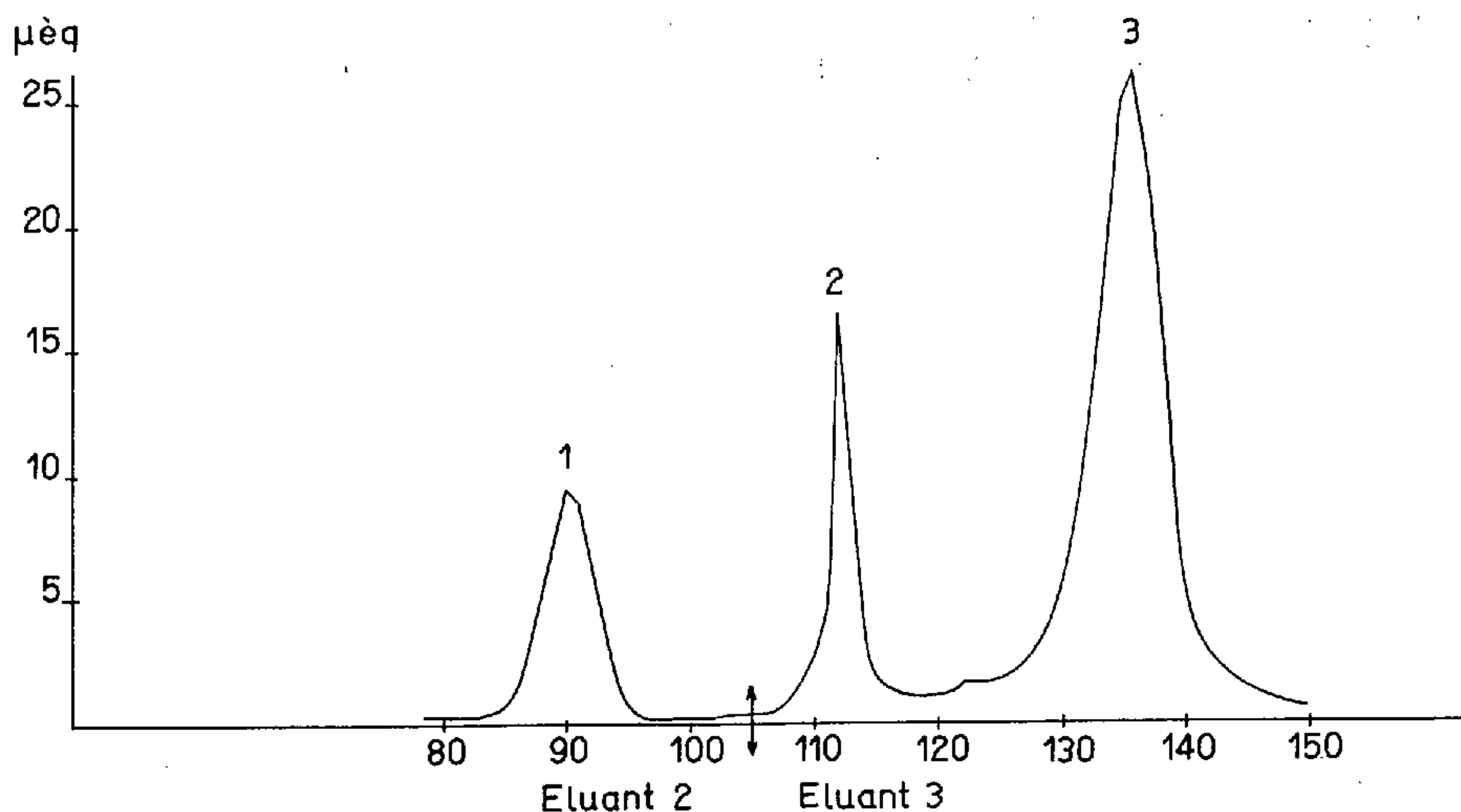


Fig. 1. — Chromatographie de l'acide cis-aconitique de l'origine 1.

et cis-aconitiques passent respectivement aux alentours des tubes nos 103 et 155. (Avec le fractionnement par 2,3 ml que nous avons utilisé, ils passent aux alentours des tubes nos 90 et 135.)

Chromatographie des acides trans et cis-aconitique. — L'acide trans-aconitique du commerce donne un pic net à la position indiquée.

La chromatographie de l'acide cis-aconitique de deux origines commerciales I et II donne trois pics très nets : le premier très régulier passe

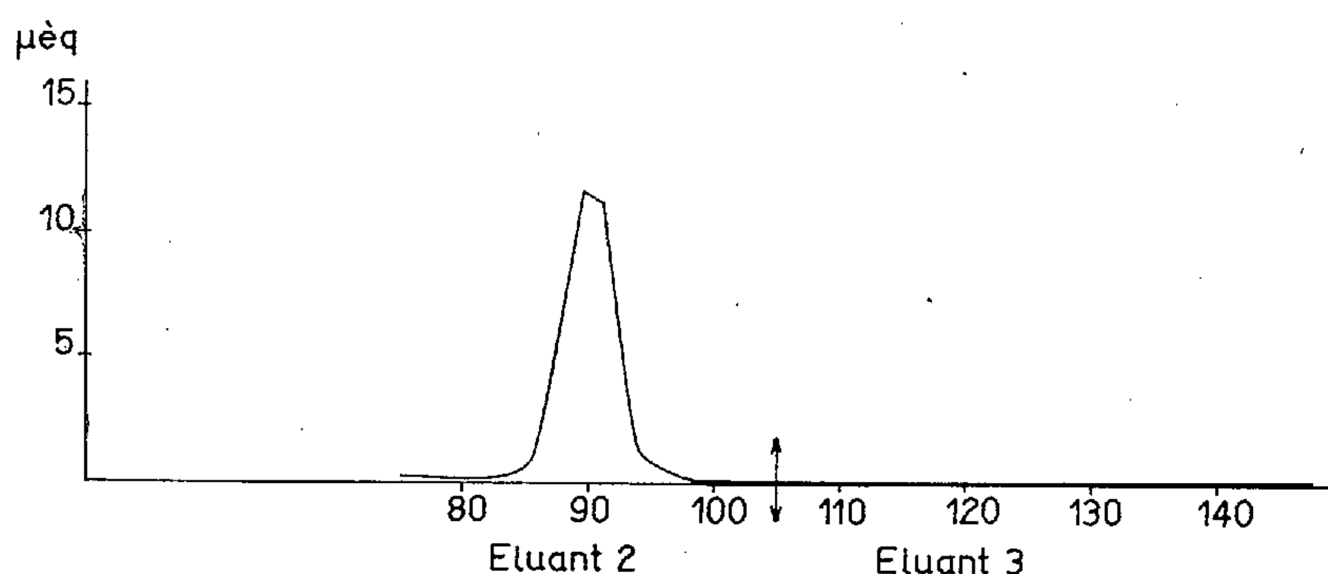


Fig. 2. — Rechromatographie de l'acide du pic 2.

exactement à la place qui correspond à l'acide trans-aconitique; le deuxième apparaît au début de l'élution du mélange 3 et ne descend pas à la valeur de l'à blanc; le troisième pic apparaît alors nettement (*fig.* 1).

Les valeurs des acidités trouvées pour les trois pics exprimées en pourcent de l'acidité totale sont inscrites dans le tableau :

	Pic 1.	Pic 2.	Pic 3.
I..................	16,6	14,8	68,6
II..................	83	4,7	12,3

La chromatographie sur papier en double dimension nous donne pour les acides des trois pics le R_f de l'acide aconitique (elle ne nous permet pas la distinction des isomères) et la réaction caractéristique (pour les acides citriques ou aconitiques) de formation d'acide citrazinique.

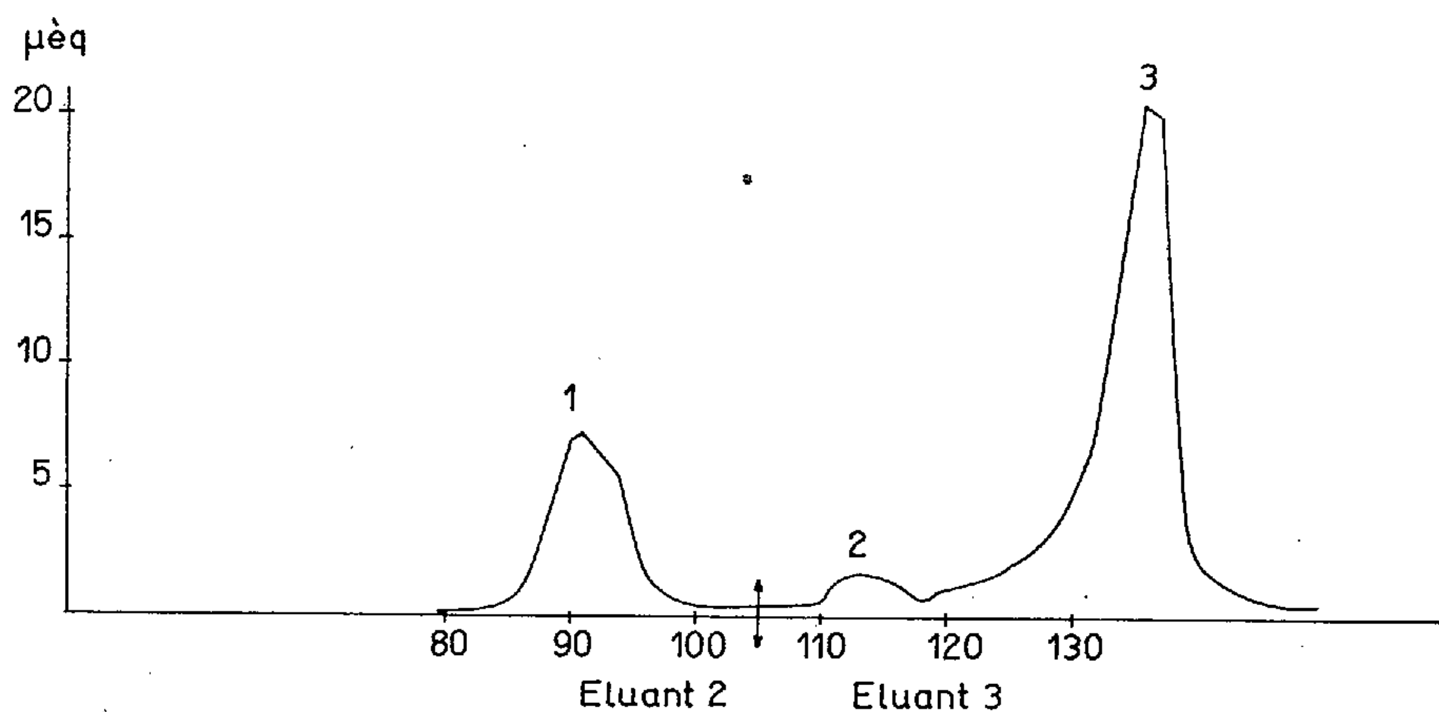


Fig. 3. — Rechromatographie de l'acide du pic 3.

L'acide du pic 2, titré par la soude a été repris (séparation de la phase aqueuse qu'on évapore à basse température) et mis directement sur silice : on obtient uniquement et quantitativement la forme trans passant à la place normale de cet isomère (*fig.* 2).

L'acide du pic 3 repris, fixé sur Amberlite et passant sur silice redonne un pic à la place de l'acide trans, un gros pic à la place de l'acide cis et un petit pic intermédiaire (*fig.* 3).

On peut donc conclure que dans les conditions de travail habituelles (de température en particulier), on aura par chromatographie sur silice pour l'acide cis-aconitique extrait des végétaux trois pics : le premier correspondant à de l'acide trans issu de la transformation de l'acide cis avant passage sur la colonne; le deuxième correspondant à de l'acide trans, formé lors du passage sur la colonne et élué avec le mélange 3; le troisième correspondant à l'acide cis mais mélangé d'un peu d'acide trans néoformé. Il suffit, pour le dosage, d'additionner les acidités trouvées.

(*) Séance du 21 août 1961.

(1) H. A. Krebs et L. V. Eggleston, *Biochem. J.*, 38, 1944, p. 426-437.

(2) J. Bové et R. Raveux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376-381.

(*Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

CYTOLOGIE. — *Organisation ultramicroscopique de la membrane nucléaire de la spermatide de la Sangsue* (Hirudo medicinalis). Note (*) de Mme **Nicole Badarany**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Hirudinés, les spermatocytes restent groupés en follicule jusqu'à la libération des spermatozoïdes. Dans le follicule, les cellules sexuelles restent à la périphérie, tandis que le centre est occupé par une masse cytoplasmique appelée « blastophore ».

C'est au stade de la spermatide n'ayant pas encore perdu sa forme ovoïde que nous avons observé la structure de la membrane nucléaire.

Dans l'étude de la spermiogenèse, il a été fait abondamment allusion à des formations dans l'espace périnucléaire.

P.-P. Grassé, O. Tuzet et N. Carasso (1956) (1) signalent dans l'étude de l'ultrastructure du spermatozoïde aberrant d'un Iule (*Spirostreptus cataneus*, Myriapode, Diplopode) des tubules, groupés au voisinage du noyau.

G. Yasugami et H. Tanaka (1958) (2) décrivent le noyau de la spermatide de l'Escargot d'eau (*Cipangopaludina malleata*) comme empaqueté par un nombre considérable de fins granules ou fines fibrilles.

M. H. Burgos et W. Fawcett (1958) (3) chez *Bufo arenarum* signalent qu'au cours de la spermatogenèse, d'épaisses fibres apparaissent entre la membrane nucléaire et le corps acrosomique.

J. B. Gatenby et A. J. Dalton (1959) (4) dans leur étude de la spermiogenèse de *Lumbricus herculeus*, nous présentent la membrane nucléaire comme curieusement recouverte d'une assise de vésicules, cette apparence étant causée par des sections de courts tubules reposant sur la surface nucléaire. Ils les estiment homologues au feuillet caudal des spermatides des Vertébrés.

D'autre part, dans une étude sur la structure de la membrane nucléaire, M. L. Watson (1955) (5) a décrit des particules de ARN (acide ribonucléique) arrangées en cercle sur l'enveloppe nucléaire. Dans un article suivant, consacré à l'étude du pore nucléaire, il lui semble qu'elles sont en rapport avec le « pore complex » 1959.

Matériel et méthodes. — Le matériel utilisé dans ce travail est la vésicule séminale de la Sangsue *Hirudo medicinalis.*

Les pièces furent fixées à OsO_4 1 %, tamponné à 7,2 par un tampon véronal-acétate à 25° pendant une heure et $KMnO_4$ 2,5 % non tamponné à 0° pendant une heure.

Après un passage par les alcools, les pièces furent incluses dans le N-butyl-méthyl-méthacrylate suivant les méthodes usuelles.

Les coupes ont été faites avec un microtome Porter et observées avec un microscope Siemens.

Dans une vue d'ensemble (*fig.* 1) les noyaux des spermatides réunis en bouquet autour du blastophore présentent un contour ponctué par une succession d'anneaux plus osmiophiles.

Quand le plan de la coupe passe par le centre du noyau qui est approximativement sphérique, il est visible que le noyau est limité par une double membrane de 200 à 500 Å d'épaisseur. Dans cet espace périnucléaire (*fig.* 2), on distingue de place en place des granules de 50 à 75 Å de diamètre, groupés par deux.

Avec une fixation osmiée, les pores nucléaires se distinguent difficilement, car ce lieu est particulièrement osmiophile. La jonction des deux membranes n'est pas nette. Par contre, dans une fixation au permanganate qui met plus spécialement en évidence les membranes, mais est médiocre pour le contenu nucléaire (John. H. Luft, 1956) [6], les pores nucléaires sont très visibles, ainsi que la jonction des deux membranes, tandis que l'image de granules dans l'espace périnucléaire disparaît (*fig.* 6).

Dans des coupes plus tangentielles à la surface du noyau, la membrane la plus proche de celui-ci, que nous appellerons interne, se présente comme un ruban, dont la largeur correspond à l'épaisseur de la coupe. Sur ce ruban, des anneaux composés par la juxtaposition de granules par paquets de deux s'observent plus sombres, bien que le centre soit clair et que chaque granule soit formé d'une membrane et d'un contenu clair (*fig.* 5).

Une vue plus oblique nous montre que ces anneaux ne sont que la section de paquets de fibrilles qui forment un tube. Il entre à l'intérieur du noyau et se continue aussi d'ailleurs dans le cytoplasme (*fig.* 3).

Il est manifeste que tout un réseau de fibrilles existe dans la double membrane du noyau des spermatides. Elles semblent en relation avec les pores nucléaires.

Du fait que la fixation permanganique provoque une épuration autour des pores, on pourrait conclure à une concentration en ces points de ARN, car ce procédé (G. Bradbury et G. A. Meck, 1960) [7] ne fixe pas le ARN cytoplasmique et très mal le ARN du noyau. La comparaison entre les figures 4 et 9 nous suggère la disparition d'une structure.

Explication des figures.

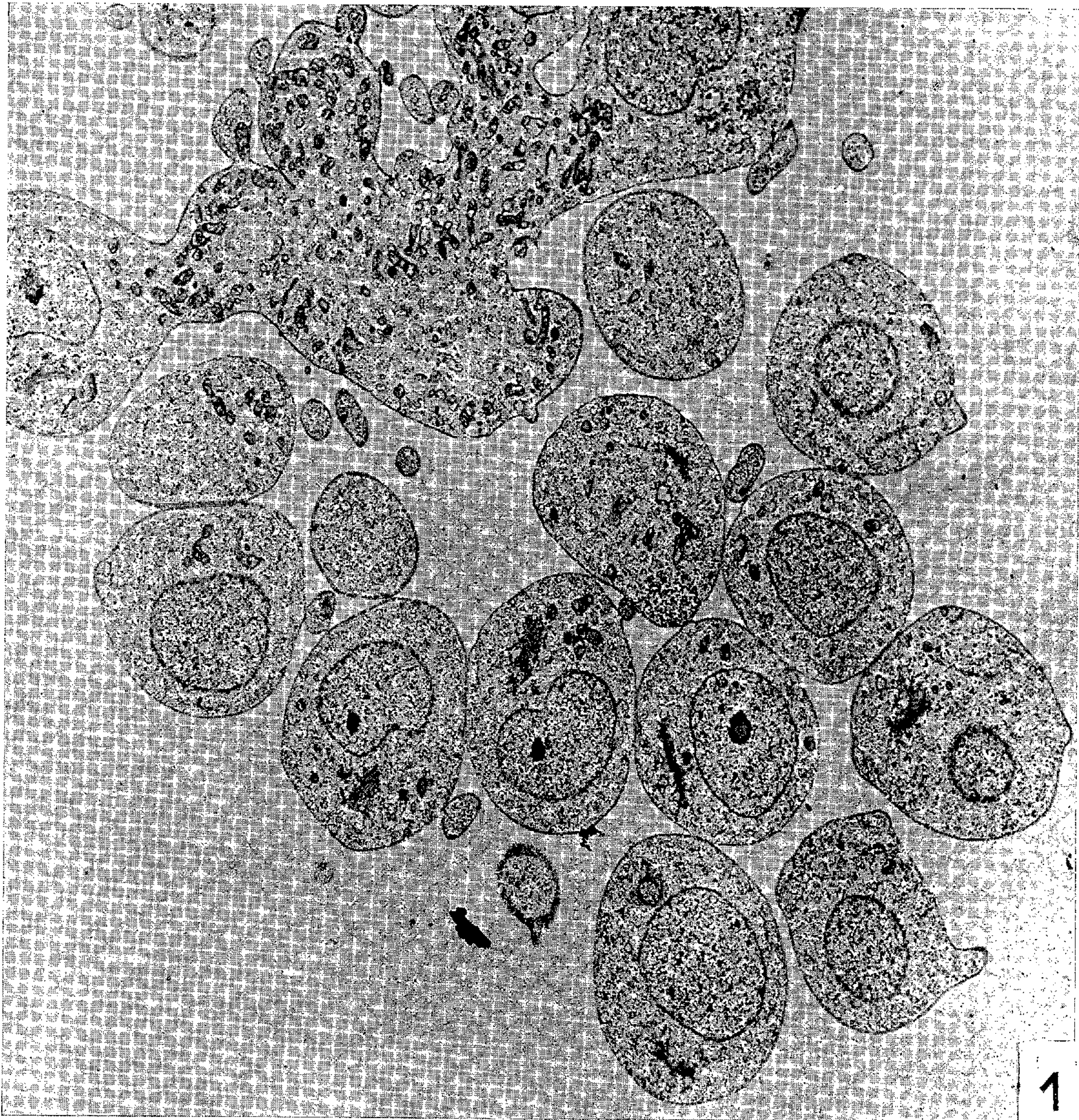
Fig. 1. — Vue d'ensemble d'un bouquet de spermatides. G × 7 200. Fix. : OsO_4

Fig. 2. — Deux spermatides. Les flèches indiquent les paires de fibrilles. G × 18 000. Fix. : OsO_4.

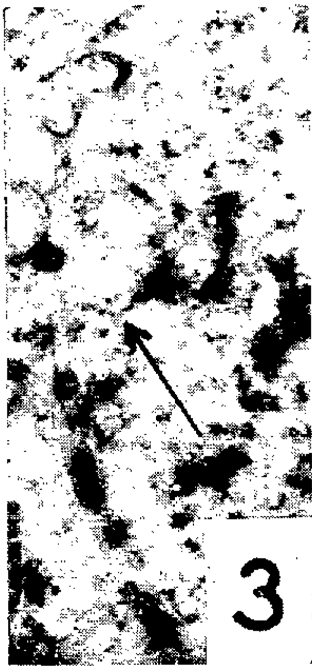
Fig. 3. — Détail d'un noyau. La flèche montre le tubule entrant à l'intérieur du noyau. G × 22 500. Fix. : OsO_4.

Fig. 4. — Anneaux de granules, mais aussi tubule coupé (flèche). G × 18 000. Fix. : OsO_4.

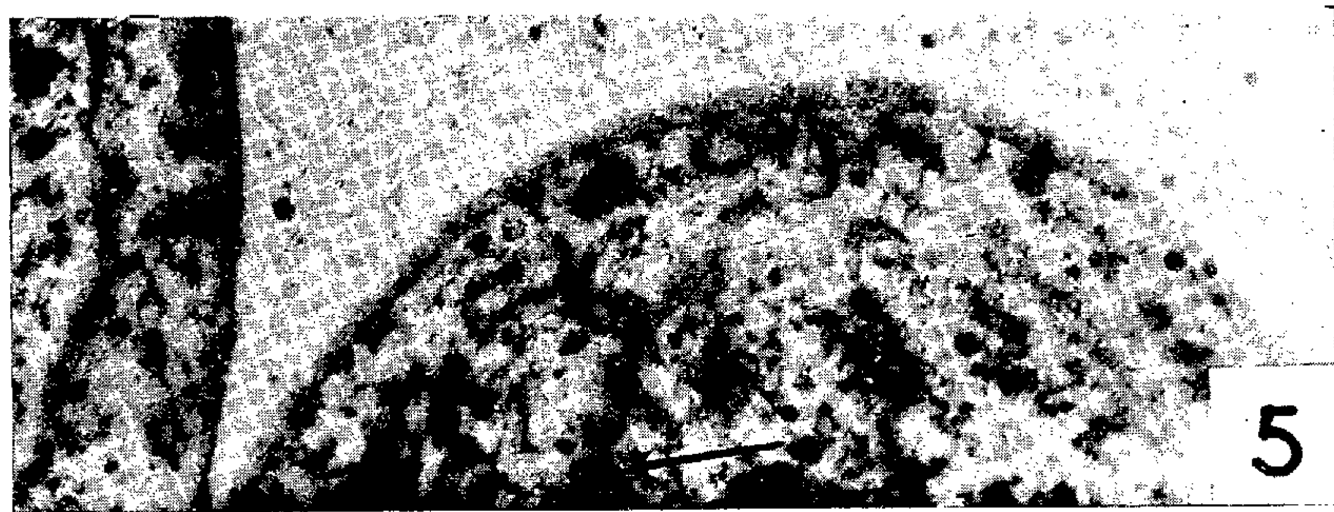
Fig. 5. — Coupe très oblique, où la membrane est un ruban. G × 18 000. Fix. : OsO_4.

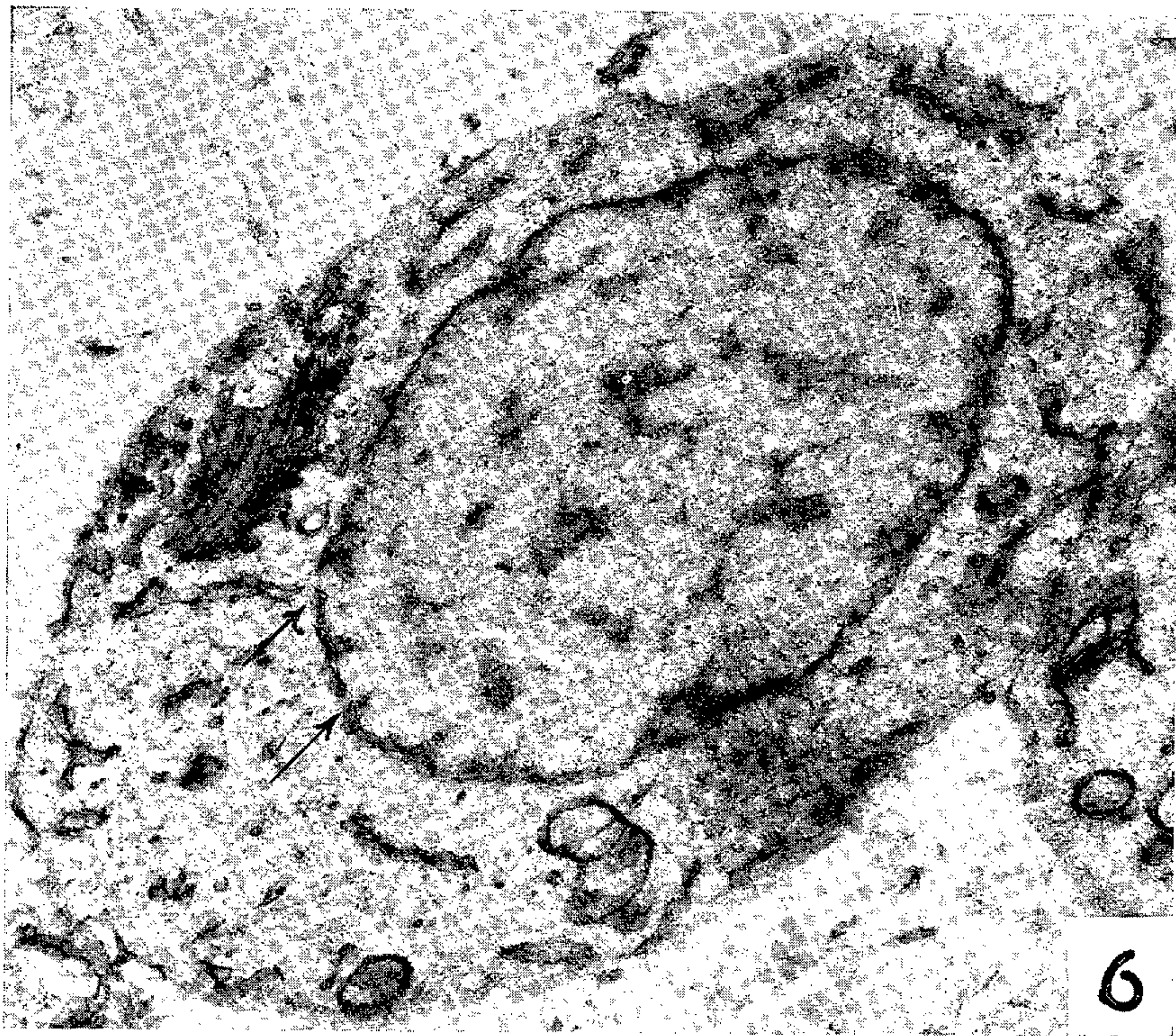

1


2

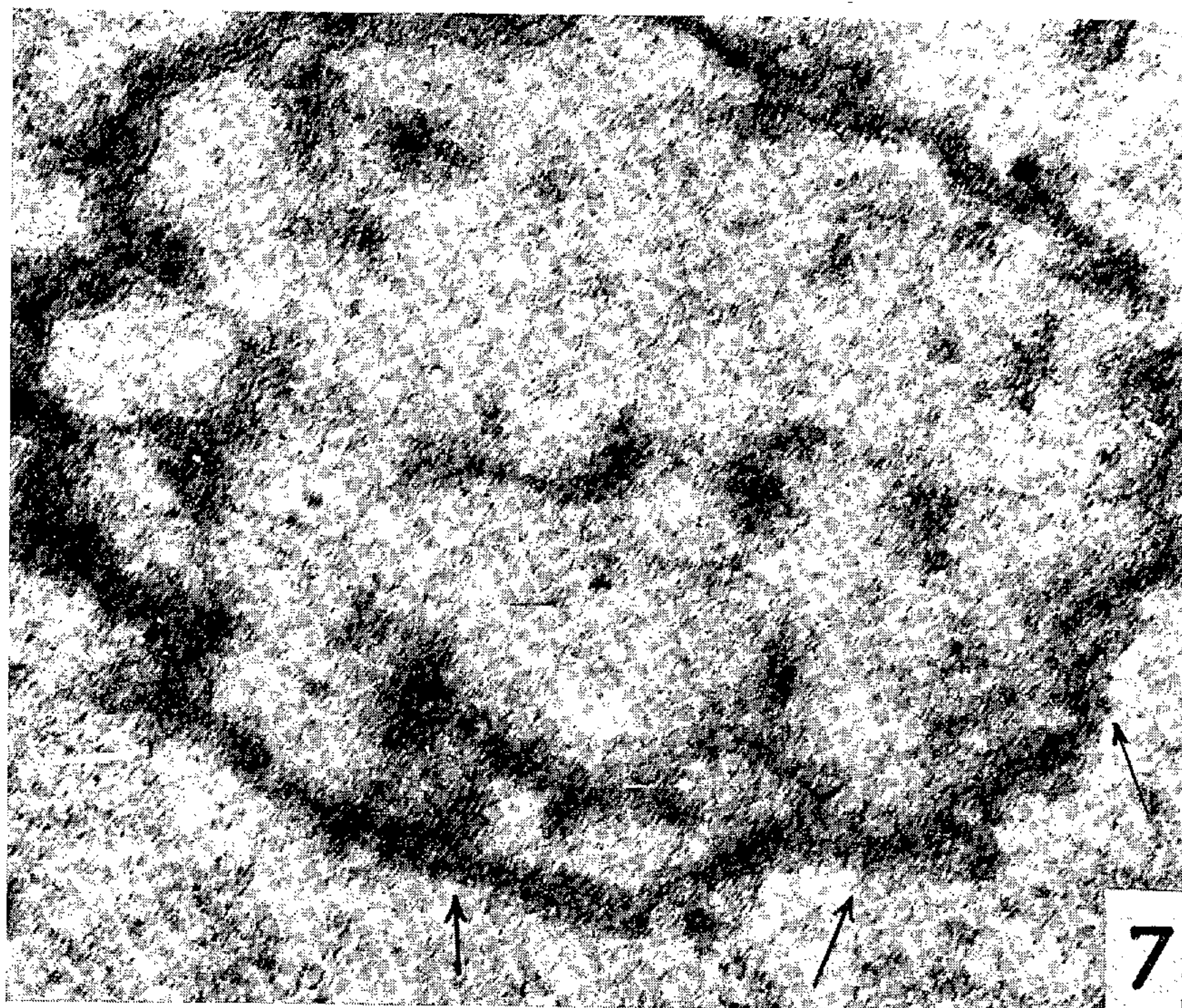

3


N
4


5


6


8


7

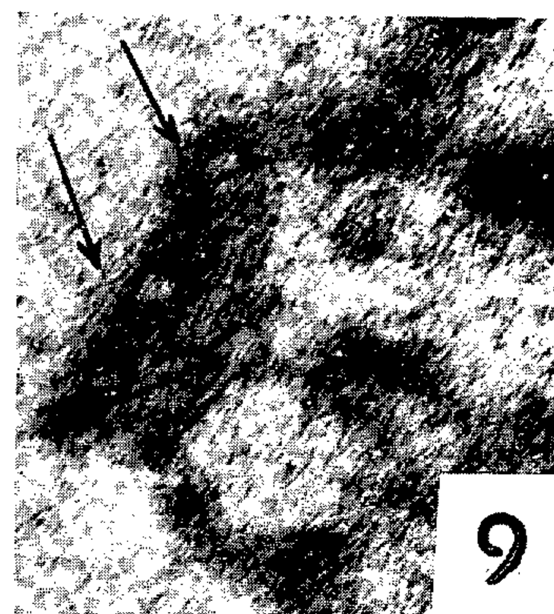

9

Fig. 6. — Pores nucléaires (flèches). G × 18 000. Fix. : MnO_4K.

Fig. 7. — Vue oblique, les pores sont cernés de fibrilles, dont on distingue les sections (flèches). G × 54 000. Fix. : MnO_4K.

Fig. 8. — Un réseau de doubles membranes entoure le noyau. G × 18 000. Fix. : MnO_4K.

Fig. 9. — Les fibrilles, comme de petits tubes coupés, entourent les pores. G × 54 000. Fix. : MnO_4K.

(*) Séance du 7 août 1961.

(1) P.-P. GRASSÉ, O. TUZET et N. CARASSO, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 337.
(2) G. YASUGAMI et H. TANAKA, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 621.
(3) M. H. BURGOS et W. FAWCETT, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 223.
(4) J. B. GATENBY et A. J. DALTON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 45.
(5) M. L. WATSON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 147.
(6) J. L. LUFT, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799.
(7) S. BRADBURY et G. A. MECK, *Quart. J. Micr. Sc.*, 101, 1960.

(*Laboratoire de l'École française de Papeterie, Grenoble.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des hormones sexuelles sur les pénis des embryons de Lézard vivipare* (Zoothoca vivipara). Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'action des hormones sexuelles sur le développement de l'appareil génital du Lézard n'a encore fait l'objet d'aucune étude. Pour connaître cette action nous avons utilisé une technique simple de pseudo-culture. Dans des coupelles d'une contenance de 30 ml nous déposons une quantité d'albumine d'œuf de poule ou de cane suffisante pour que l'œuf de Lézard baigne largement mais ne soit pas tout à fait recouvert; un œuf est placé dans chaque coupelle, l'aire embryonnaire orientée vers le haut; les récipients sont fermés hermétiquement au moyen d'un couvercle de verre luté avec de la paraffine. Le rendement de cette technique peut être considéré comme satisfaisant puisque pour certaines séries nous avons pu noter de 80 à 100 % de réussites.

Des séries d'embryons (de 5 à 10 individus suivant le nombre d'œufs contenus dans une même femelle), depuis le stade « patte en moignon » (avant la différenciation sexuelle) ([1]) jusqu'au stade « patte palmée » (après la différenciation sexuelle), ont reçu des injections de benzoate d'œstradiol, de propionate de testostérone, ou d'huile d'olive neutre, ces derniers servant de témoins. Les embryons sont disséqués à partir du stade « doigts dégagés », le dimorphisme sexuel étant alors nettement marqué chez des embryons normaux. La mortalité est variable, nulle pour certaines séries, élevée pour d'autres, et se manifeste dans ce cas dès les premiers jours de développement. Les embryons qui survivent ne présentent pas d'anomalies macroscopiques.

Du point de vue morphologique, les embryons traités à l'huile d'olive se différencient normalement, comme des individus n'ayant pas reçu d'injections.

1. *Action du benzoate d'œstradiol.* — Les résultats que nous donnons ici concernent 35 embryons ayant reçu de 1000 à 1500 u. i. d'hormone. A la dissection le sexe des individus se reconnaît au développement des canaux de Müller; ils sont complets chez les femelles génétiques, seulement développés dans leur portion antérieure chez les mâles génétiques. Nous avons déjà montré ([1]) que, chez le Lézard vivipare, il se forme chez tous les individus deux pénis volumineux qui font saillie hors du cloaque; ces pénis grossissent et se différencient chez les embryons évoluant dans le sens mâle et au contraire régressent peu à peu au cours de la différenciation des femelles; cependant deux rudiments péniens persistent encore chez celles-ci à la naissance.

A la suite des injections de benzoate d'œstradiol, nous avons constaté une atrophie extrême des pénis dans les deux sexes.

— Chez les embryons traités avant ou pendant la différenciation sexuelle les pénis régressent à peu près complètement. Sur les bords de la fente cloacale on distingue seulement deux rudiments en forme de tête d'épingle. Nous n'avons pas remarqué de différences entre les mâles et les femelles. Un mâle et une femelle fixés à un stade plus âgé que les autres embryons (début de pigmentation) sont totalement dépourvus de pénis.

— Chez les embryons traités immédiatement après la différenciation sexuelle l'action est encore aussi nette chez la femelle mais moins prononcée chez les mâles qui présentent deux pénis de taille anormalement petite mais bien dessinés.

Soulignons le fait que même chez les femelles, aux stades correspondants du développement normal, les pénis sont encore bien visibles.

2. *Action du propionate de testostérone.* — Il convient de noter qu'une forte mortalité affecte généralement les embryons traités par cette hormone (dose reçue : de 0,25 à 0,5 mg).

Une série de sept embryons traités avant la différenciation sexuelle a parfaitement survécu. Les pénis des mâles et des femelles présentent un dimorphisme certain; dans les deux sexes ces pénis sont moins développés que normalement (action amphisexuelle ?).

Dans les séries traitées pendant la différenciation sexuelle ou après celle-ci nous constatons une évolution normale des pénis; il n'y a aucune hypertrophie des pénis femelles.

Conclusion. — L'injection d'hormones sexuelles pratiquée sur des œufs de lézard vivipare cultivés sur albumine d'œuf d'oiseau montre :

— l'existence d'une action très nette du benzoate d'œstradiol se traduisant par une atrophie des pénis dans les deux sexes;

— l'absence d'une forte action du propionate de testostérone sur les pénis des femelles, avec possibilité d'une action amphisexuelle sur des sujets traités avant la différenciation sexuelle.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Ém. Wolff sur le tubercule génital de l'embryon de canard (2).

Nous reviendrons ultérieurement sur l'étude des gonades et des canaux de Müller des animaux traités.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) J.-P. DUFAURE, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.* (sous presse).

(2) Ém. WOLFF, *Bull. biol. France-Belgique*, 84, n° 2, 1950, p. 119-193.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Orientation spontanée et induite des embryons jumeaux obtenus par fissuration du blastoderme non incubé d'Oiseau.* Note (*) de M. **Hubert Lutz** et Mlle **Michèle Martin**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La technique de la fissuration du blastoderme non incubé de l'œuf de cane, mise au point par l'un de nous permet d'obtenir à volonté la « gémelléité » expérimentale ([1]); l'orientation des embryons jumeaux est fonction du type d'intervention; ils sont parallèles lorsque la fissure est parallèle à l'axe présumé du futur embryon; ils sont en position tête contre tête, ou tête contre queue lorsque la fissure est perpendiculaire à cet axe présumé. Remarquons que dans ce dernier cas l'embryon postérieur, comme les embryons parallèles, adopte toujours l'orientation donnée par la règle de von Baer ([2]); quant à l'embryon antérieur il peut être de même sens que l'embryon postérieur ou être inversé de 180°. Nous avons déjà montré ([3]) que l'orientation de cet embryon antérieur est fonction du degré d'évolution du blastoderme au moment de l'intervention.

On pouvait se demander s'il n'était pas possible de réorienter l'un ou l'autre ou même les deux embryons à la suite de la fissuration.

Or, récemment l'un de nous en collaboration avec Simone Bernard ([4]) a mis au point une technique permettant d'obtenir la régulation des excédents [Ét. Wolff ([5])] en associant un blastoderme non incubé à du matériel analogue ou, comme nous l'avons montré en collaboration avec Josette Delabre ([6]), avec un blastoderme au stade de ligne primitive. Déjà dans ce dernier travail, nous avions remarqué que lorsque la ligne primitive, injectée à l'aide d'une pipette Spemann dans l'interbande créée par la fissuration du blastoderme, était inversée de 180° par rapport à l'axe présumé, les embryons obtenus avaient même orientation que le greffon.

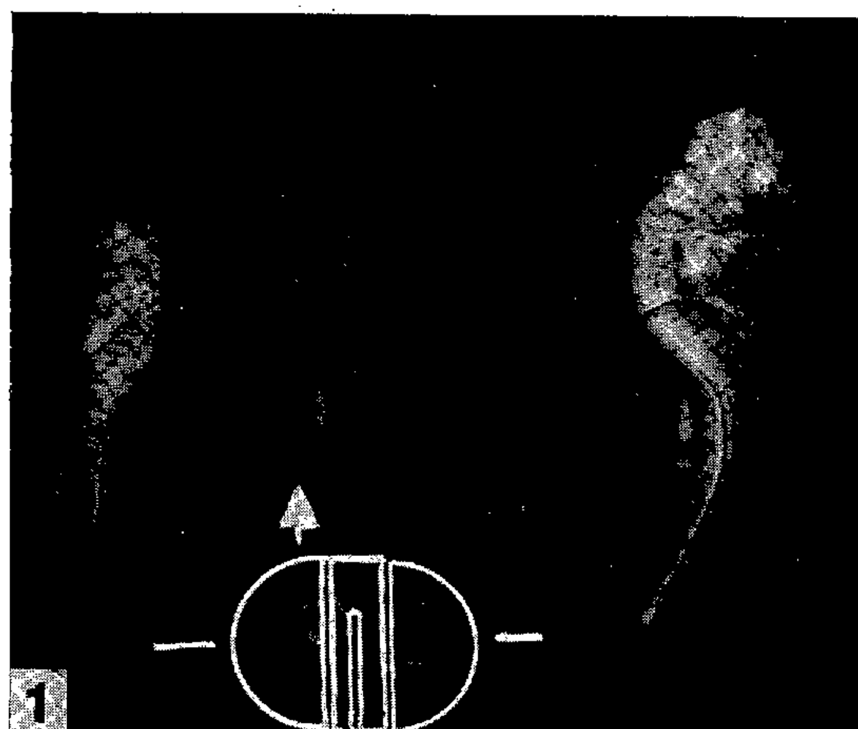
Explication des figures.

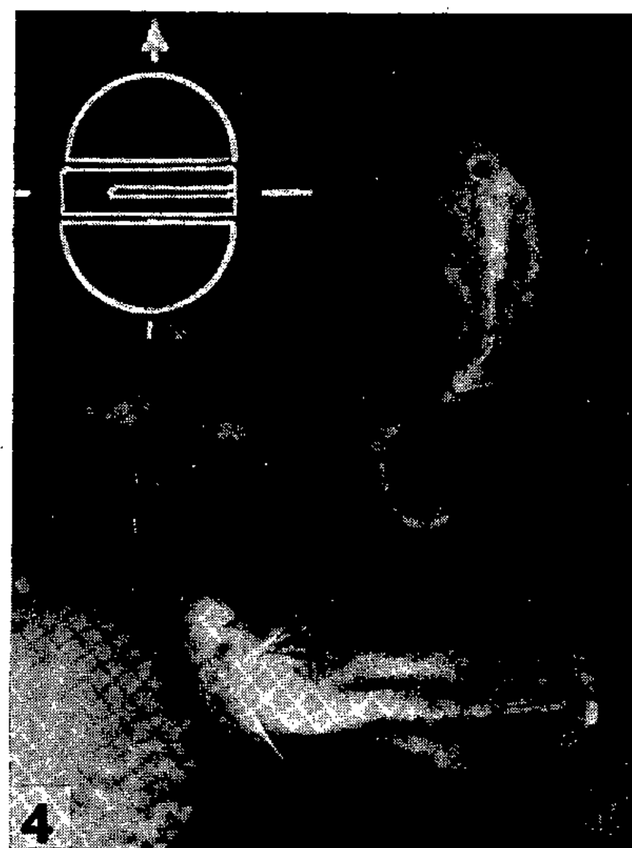
La flèche, dans le schéma d'intervention, indique dans tous les cas l'orientation présumée du blastoderme-hôte non incubé d'œuf de cane.

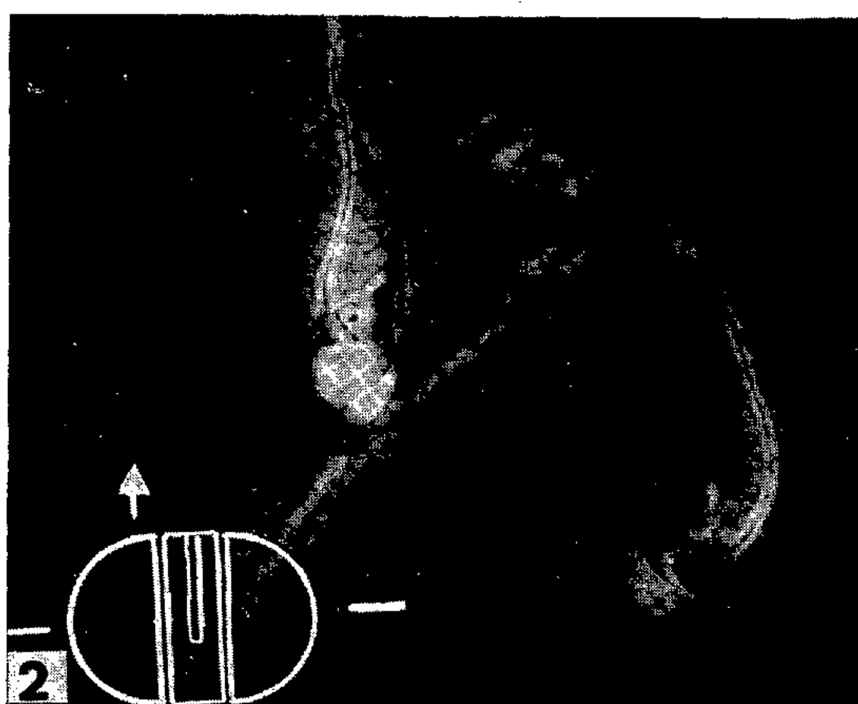
Fig. 1 et 2. — Fissuration parallèle à l'axe présumé du blastoderme-hôte et introduction d'une ligne primitive dans l'interbande. Lorsque axe réel et axe présumé de l'hôte correspondent, il y a formation de deux embryons orientés normalement (*fig.* 1). Si, par contre, axe réel et axe présumé sont inversés l'un par rapport à l'autre, les deux embryons suivent l'orientation de la ligne primitive (*fig.* 2).

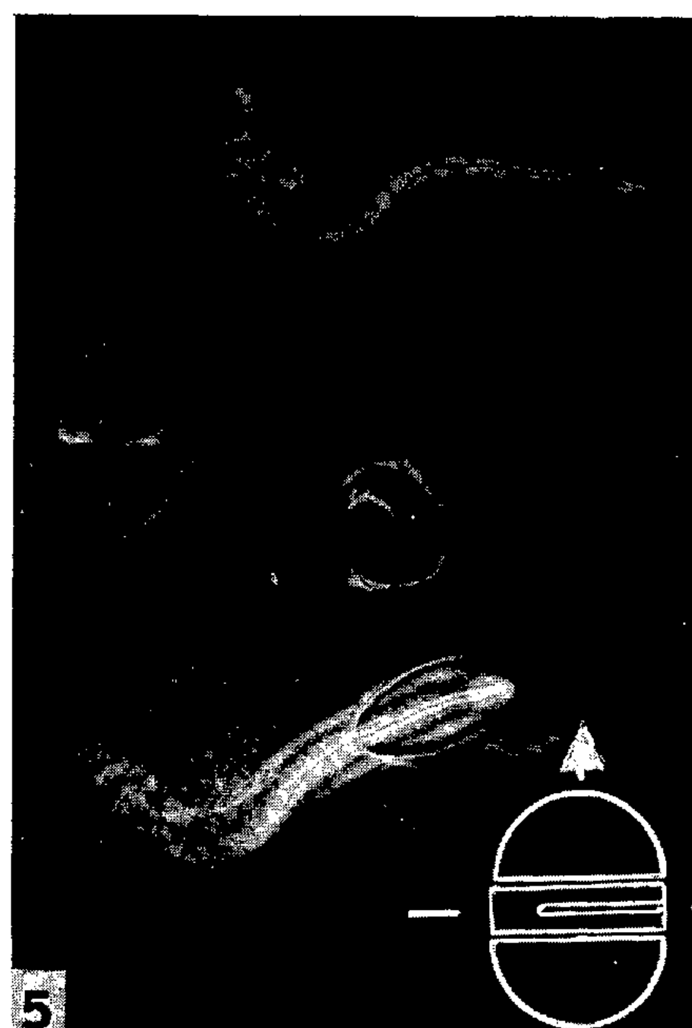
Fig. 3, 4 et 5. — Fissuration perpendiculaire à l'axe présumé du blastoderme-hôte et introduction d'une ligne primitive dans l'interbande. Si la moitié antérieure du blastoderme-hôte se soude avec la ligne primitive, l'embryon antérieur adopte l'orientation du greffon (*fig.* 3). Si la fusion s'effectue avec la moitié postérieure l'embryon postérieur adopte cette orientation (*fig.* 4). Enfin les deux embryons peuvent être déviés de 90°, lorsque la soudure entre les trois parties s'est effectuée.

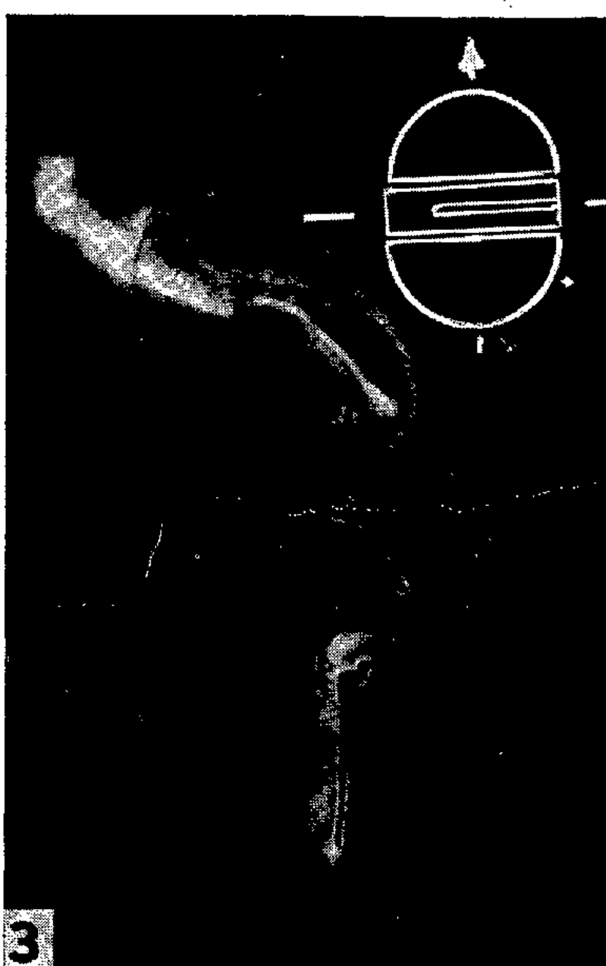
Fig. 6. — Même intervention que pour la figure 1. Les deux embryons, dont l'un est dédoublé, sont en position queue contre queue et orientés perpendiculairement à l'axe présumé.

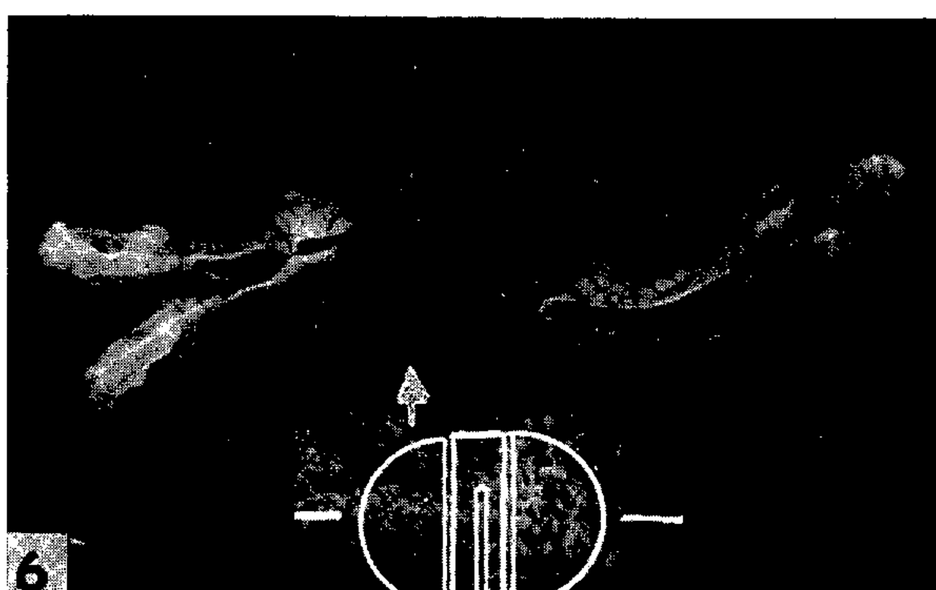

1


4


2


5


3


6

Nous avons repris ce travail en associant le blastoderme non incubé d'œuf de cane à une ligne primitive d'œuf de poule. Les résultats obtenus sont les suivants :

1. *Fissuration parallèle à l'axe présumé du blastoderme non incubé et insertion de la ligne primitive de façon à ce que son axe corresponde à celui de l'hôte.* — Le greffon s'est soudé à l'une des moitiés du blastoderme (8 cas) pour donner naissance à un embryon plus grand que celui issu de l'autre moitié; mais les deux embryons conservent une orientation normale (*fig.* 1).

Cependant, dans six autres cas les deux embryons se trouvaient déviés de 90°, l'un à droite, l'autre à gauche, par rapport à la normale; ils se trouvent ainsi en position queue contre queue (*fig.* 6).

Le premier de ces résultats confirme celui obtenu précédemment par implantation d'une ligne primitive d'œuf de cane; dans ce cas nous avons assisté, soit à une soudure entre une moitié du blastoderme-hôte et le greffon (15 cas), soit même à une soudure entre les deux moitiés du blastoderme et le greffon (6 cas).

2. *Fissuration parallèle à l'axe présumé du blastoderme non incubé et inversion de la ligne primitive de façon à ce que son axe soit inversé de* 180° *par rapport à celui de l'axe présumé.* — En aucun cas nous n'avons obtenu la formation d'un embryon unique, il y a eu développement, soit d'un seul embryon et d'une aire vasculaire (3 cas), soit de deux embryons (6 cas). Dans ce dernier cas, ces deux embryons sont parallèles, de taille sensiblement égale et inversés de 180° par rapport à l'axe présumé (*fig.* 2).

Dans les implantations d'une ligne primitive d'œuf de cane dans un blastoderme non incubé, nous avons obtenu un résultat analogue dans 38 cas.

3. *Fissuration perpendiculaire à l'axe présumé et insertion de la ligne primitive dans l'interbande* (*donc perpendiculairement à l'axe présumé de l'hôte*). — Dans tous les cas il y a eu formation de deux embryons, mais soit les deux (5 cas pour les hétérogreffes et 10 cas pour les homogreffes), soit l'un des deux, l'antérieur (3 cas pour les hétérogreffes et 6 cas pour les homogreffes) ou le postérieur (5 cas pour les hétérogreffes et 2 cas pour les homogreffes), présentent l'orientation de la ligne primitive, tandis que l'autre conserve l'orientation initiale du blastoderme (*fig.* 3, 4, 5).

Il serait évidemment intéressant de suivre le devenir des embryons « chimériques » ainsi réalisés par association de matériel embryonnaire de poulet et de matériel de canard. Mais dans l'immédiat nous avons surtout retenu la réorientation des embryons jumeaux obtenus par fissuration du blastoderme et l'insertion d'une ligne primitive. La régularité avec laquelle ces déviations furent observées permettent d'affirmer que la ligne primitive a joué un rôle capital. A ce sujet, les expériences, dans lesquelles l'un des deux embryons seulement présente une déviation, peuvent être plus instructives que les autres; dans ce cas l'embryon non

dévié nous renseigne sur l'orientation initiale du blastoderme, tandis que l'autre présente l'orientation de la ligne primitive; ce fait est particulièrement intéressant lorsque l'embryon postérieur fait un angle de 90° avec l'embryon antérieur; l'un de nous avait en effet montré que l'embryon issu d'une moitié postérieure est toujours orienté suivant la règle de von Baer; l'influence de la ligne primitive injectée ne saurait donc être mise en doute.

Quant aux embryons en position queue contre queue, il est certain que leur déviation n'est pas dûe à la fissuration; nous ne l'avons jamais observé dans les expériences antérieures. Nous ne pouvons cependant à l'heure actuelle préciser de quelle façon agit la ligne primitive dans ce cas particulier.

Conclusion. — Il est possible grâce à des insertions de ligne primitive, d'orienter à volonté les embryons jumeaux obtenus par fissuration du blastoderme non incubé de l'œuf de cane.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) H. Lutz, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 38, 1949, p. 70-144.

(2) Règle de von Baer d'après laquelle l'axe du futur embryon est perpendiculaire au grand axe de l'œuf et sa tête dirigée vers l'avant lorsque le pôle obtus se trouve à la gauche de l'observateur.

(3) H. Lutz, *Bull. Biol. France et Belgique*, 87, 1953, p. 34-67.

(4) H. Lutz et S. Bernard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 192.

(5) Ét. Wolff, *Année Biologique*, 26, 1950, p. 229-240.

(6) H. Lutz et J. Delabre, *C. R. Soc. Biol.*, 54, 1960, p. 2279-2282.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur l'existence d'une hormone de construction chez les Abeilles.* Note (*) de MM. **Rémy Chauvin, Roger Darchen** et Mlle **Janine Pain**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les reines d'Abeilles ont dans la ruche une influence qui s'exerce de bien des façons. En ce qui concerne la construction notamment, elles inhibent d'une part la construction des cellules royales, et d'autre part, accélèrent beaucoup la construction des cellules d'ouvrières. Si les substances inhibitrices de la construction des cellules royales commencent à être bien connues ([1]), on ne sait rien par contre des mécanismes intervenant dans l'accélération de la construction des cellules d'ouvrières.

L'un de nous ([2]) a montré récemment qu'il était possible d'induire la construction des cellules d'ouvrières dans des groupes de 150 Abeilles élevées en étuve, si l'on dépose au milieu d'elles une reine morte ou vivante. Plus récemment encore Frichot-Riera ([3]) a établi que l'attractivité des reines mesurée par la technique de Pain ([1]) n'a guère de rapports avec leur faculté d'induire la construction des cellules d'ouvrières, mesurée par la technique de Darchen. D'autre part, d'après Frichot-Riera, la phérormone des reines extraite comme on le fait d'habitude par l'alcool bouillant attire vivement les ouvrières, mais ne les incite nullement à construire; elles se bornent à déposer sur les vitres de la cagette des grumeaux de cire irréguliers, non agencés en cellules.

Extraction de l'hormone de construction. — On était donc conduit à l'hypothèse d'une substance qui se maintient encore dans les reines après la mort, mais se détruit ou disparaît à l'extraction. L'hormone peut, par contre, s'extraire par macération dans un mélange d'acétone et d'éther en parties égales à + 4° pendant un jour, suivie de quatre macérations pendant 24 h dans l'éther. On doit concentrer à la température ordinaire dans un léger courant d'air.

Origine de la phénormone de construction. — L'écrasement au mortier des têtes des reines facilite et abrège beaucoup l'extraction de la substance de construction. Il pouvait donc paraître vraisemblable qu'elle devait se trouver concentrée, comme les autres constituants de la phérormone totale, dans la glande mandibulaire des reines. Et, en effet, J. Pain (travail non publié) a présenté aux ouvrières des glandes mandibulaires de reines collées sur du papier et a obtenu la construction.

Importance du mode d'administration de la substance de construction. — Pain ([1]) a montré que pour obtenir à l'aide de la phérormone l'inhibition ovarienne des ouvrières, le mode d'administration n'était pas indifférent : les extraits ou les substances pures mélangées à du sucre candi et mangées sous cette forme par les ouvrières, n'ont pas d'action; il est nécessaire d'introduire un certain type de stimulation sans doute antennaire, en

présentant à part de la nourriture les substances à essayer déposées sur une bande de papier. Il en est de même pour les substances de construction. Si on les mélange à la nourriture (ou même si l'on confectionne une pâte avec les reines entières, non épuisées, et du candi) on observe que l'ingestion n'a pas d'effet; mais des reines mortes déposées sur le fond de la cage, ou la substance de construction déposée sur une bande de papier, provoquent tout de suite l'édification des cellules d'ouvrières.

Conclusion. — On distinguait jusqu'à présent dans le complexe de la phérormone deux groupes de substances : une phérormone I, qui arrête le développement des cellules royales mais n'agit pas ou très peu sur les ovaires; et une phérormone II qui, mélangée avec I et à cette condition seulement, attire fortement les ouvrières et inhibe leur développement ovarien; *il semble qu'il faille compliquer ce schéma en envisageant un troisième groupe, la* phérormone III *ou groupe des substances de construction.* Leur étude chimique est en cours.

(*) Séance du 31 juillet 1961.

(1) J. Pain, *Thèse*, Paris, 1961, 103 pages.

(2) R. Darchen, *Thèse*, Paris, 1959.

(3) M. Frichot-Riera, *Comptes rendus*, 255, 1961, p. 334.

(*Station de recherches apicoles, Bures-sur-Yvette, Seine-et-oise.*)

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

